

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÁ

Študijný program: M3106 textilné inžinierstvo

Študijný odbor: Netkané textílie

**Elektrostatické zvlákňovanie modifikovaných polyakrylátov**

**Electrospinning of modified polyacrylates**

Autor :

Lucia Petříková

Vedúci diplomovej práce :

Prof. RNDr. Oldřich Jirsák, Csc.

Konzultant :

Ing. Věra Soukupová, Ph.D.

# Technická univerzita v Liberci

## Fakulta textilní

Katedra netkaných textilií

Školní rok 2006 - 2007

### **ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE**

Pro Lucii Petříkovou

obor: 3106-T004 Netkané textilie

Vedoucí katedry Vám ve smyslu zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách určuje tuto diplomovou práci:

Název tématu: **Elektrostatické zvlákňování modifikovaných polyakrylátů**

Zásady pro vypracování :

1. Nastudujte literaturu týkající se polyakrylátů
2. Vyhledejte informace o zpracovávaných materiálech
3. Připravte polymerní roztoky o různých koncentracích a různém obsahu soli, a změřte jejich charakteristiky (elektrickou vodivost, viskozitu).
4. Sledujte vliv složení roztoku na jejich vlastnosti.
5. Zpracujte polymerní roztoky metodou elektrostatického zvlákňování a vyhodnoťte složení roztoků na proces zvlákňování a parametry výsledné vrstvy nanovláken.

Rozsah: 40 - 60 stran

## Prehlásenie

Prehlasujem, že predložená diplomová práca je pôvodná a spracovala som ju samostatne. Prehlasujem, že citácia použitých prameňov je úplná, že som v práci neporušila autorské práva (v zmysle zákona č. 121/2000 Sb. o autorskom práve a právach súvisiacich s autorským právom).

Súhlasím s umiestnením diplomovej práce v Univerzitnej knižnici TUL.

Bola som zoznámená s tým, že na moju diplomovú prácu sa plne vzťahuje zákon č. 121/2000 Sb. o autorskom práve, predovšetkým § 60 (školné dielo).

Beriem na vedomie, že TUL má právo na uzavretie licenčnej zmluvy o užití mojej práce a prehlasujem, že **súhlasím** s prípadným užitím mojej práce (predaj, požičanie a pod.).

Som si vedomá toho, že užiť svoju diplomovú prácu či poskytnúť licenciu k jej využitiu môžem len so súhlasom TUL, ktorá má právo odo mňa požadovať primeraný príspevok na úhradu nákladov, vynaložených univerzitou na vytvorenie diela (až do ich skutočnej výšky).

V Liberci, dňa 17. 5. 2007

.....

Podpis

## Podakovanie

Rada by som poďakovala vedúcemu diplomovej práce pánu Prof. RNDr. Oldřichu Jirsákovi, CSc., za jeho záujem, rady, pripomienky a trpezlivosť pri vzniku tejto práce. Ďalej by som chcela poďakovať konzultantke Ing. Věře Soukupové, Ph.D. za pomoc a ochotu a firme **Synpo a.s.**, za poskytnuté informácie a rady.

## **Anotácia**

Cieľom diplomovej práce je nájsť spôsob výroby nanovláken z modifikovaných polyakrylátov procesom elektrostatického zvlákňovania.

V teoretickej časti je vysvetlený princíp elektrostatického zvlákňovania, väčšina je venovaná prehľadu o akrylových materiáloch.

Experimentálna časť sa zaoberá stanovením vhodnej koncentrácie kopolymérov v rozpúšťadle, skúmaním vplyvu obsahu soli na elektrickú vodivosť daných materiálov a priebeh elektrostatického zvlákňovania. Zaoberá sa tiež možnosťou náhrady pôvodného rozpúšťadla vhodnejším.

Kľúčové slova: Elektrostatické zvlákňovanie polyakrylátov, glycidyl methakrylát (GMA), dimethylaminoethyl methakrylát (DMAEMA).

## **Annotation**

This Diploma Thesis aims at exploration for a manufacturing technique of nanofibers from modified polyacrylates by the electrospinning process.

The theoretical part explains the principle of electrospinning process; the preponderance is devoted to summary of acrylates materials.

The experimental part deals with an estimation of convenient concentration of copolymer in dissolvent, with investigation of an impact of the salt content on the electrical conductivity of examined materials and the behaviour of electrospinning process. Finally this part contains a survey on a possibility of replacement of the original dissolvent for the more convenient one.

Keywords: Electrospinning polyacrylate, glycidyl methacrylate (GMA), dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA).

# Obsah

ANOTÁCIA .....	6
ANNOTATION .....	6
1. ÚVOD .....	9
2. TEORETICKÁ ČASŤ .....	10
<b>2.1. ELEKTROSTATICKE ZVLÁKNOVANIE .....</b>	<b>10</b>
2.1.1. Metóda Nanospider .....	10
2.1.2. Parametre elektrostatického zvlákňovania.....	11
2.1.3. Elektrostatické zvlákňovanie a elektrostatické rozprašovanie .....	12
2.1.4. Vplyv koncentrácie a viskozity polymérneho roztoku.....	13
<b>2.2. VISKOZITA .....</b>	<b>14</b>
<b>2.3. ELEKTRICKÁ VODIVOSŤ ELEKTROLYTOV .....</b>	<b>15</b>
2.3.1. Elektrická vodivosť (konduktancia).....	16
2.3.2. Vodivosť roztoku.....	16
2.3.3. Elektrolyty.....	17
2.3.4. Vplyv koncentrácie iónov na elektrickú vodivosť elektrolytov .....	17
<b>2.4. POLYAKRYLÁTY .....</b>	<b>18</b>
2.4.1. Polyakryláty ako pojiva pre netkané textílie .....	19
2.4.2. Polyakryláty ako pojiva náterových hmôt .....	19
2.4.3. Polyakryláty ako superabsorbenty .....	20
2.4.5. Polyakryláty v optike .....	20
<b>2.5. KYSELINA AKRYLOVÁ A METHAKRYLOVÁ .....</b>	<b>21</b>
2.5.1. Vlastnosti akrylovej a methakrylovej kyseliny.....	21
2.5.1.1. Fyzikálne vlastnosti.....	22
2.5.1.2. Chemické vlastnosti .....	22
2.5.3. Polymerácia akrylovej a metakrylovej kyseliny .....	23
2.5.4. Kopolymerácia .....	23
<b>2.6. AKRYLOVÉ ELASTOMÉRY .....</b>	<b>24</b>
<b>2.7. AKRYLAMIDOVÉ POLYMÉRY .....</b>	<b>24</b>
<b>2.8. AKRYLOVÉ ESTERY .....</b>	<b>25</b>
<b>2.9. MOŽNOSTI POLYMERÁCIE AKRYLOVÝCH ESTEROV .....</b>	<b>25</b>
2.9.1. Voľná radikálová polymerácia.....	25
2.9.2. Chemicky iniciovaná polymerácia.....	26
2.9.3. Fotopolymerácia.....	26
2.9.4. Emulzná polymerácia .....	26
2.9.5. Suspenzná polymerácia .....	27
2.9.6. Aniontová polymerácia.....	27
2.9.7. Group transfer polymerácia .....	28
2.9.8. Kopolymerácia akrylových esterov .....	30
3. EXPERIMENT .....	31
<b>3.1. PRIEBEH EXPERIMENTU .....</b>	<b>31</b>
<b>3.2. EXPERIMENT Č.1.....</b>	<b>31</b>
3.2.1. Použité materiály.....	31
3.2.1.1. Glycidyl methakrylát – GMA .....	32
3.2.1.3. Chlorid lítny – LiCl.....	32
3.2.1.2. Isobutyl methakrylát – i-BMA .....	33
3.2.1.4. Tetrahydrofuran – THF .....	33
3.2.2. Gelová permeačná chromatografia.....	34
3.2.2.1. Výsledky gelovej permeačnej chromatografie pre GTP 373 .....	35
3.2.2.2. Výsledky gelovej permeačnej chromatografie pre GTP 394 .....	36

3.2.3. Elektrická vodivosť použitých materiálov .....	37
3.2.4. Popis experimentu .....	37
3.2.5. Výsledky experimentu .....	38
<b>3.3. EXPERIMENT Č.2.....</b>	<b>42</b>
3.3.1. Použité materiály.....	42
3.3.1.1. Dimethylaminoethyl methakrylát – DMAEMA.....	42
3.3.1.2. Benzyl methakrylát – BzMA.....	43
3.3.1.3. Toluén .....	44
3.3.1.4. Tetraethylamonium bromid.....	44
3.3.2. Stanovenie vhodnej koncentrácie kopolyméru v THF .....	44
3.3.3. Vplyv koncentrácie soli na elektrickú vodivosť .....	45
3.3.4. Elektrostatické zvlákňovanie roztokov.....	46
3.3.5. Výmena rozpúšťadla .....	48
3.3.5.1. Náhrada THF toluénom.....	48
3.3.5.2. Náhrada THF vodou.....	50
<b>3.4. DISKUSIA VÝSLEDKOV.....</b>	<b>52</b>
4. ZÁVER .....	54
5. LITERATÚRA.....	55
6. PRÍLOHA .....	57

# 1. Úvod

Nanotechnológie sa radia medzi najčastejšie diskutované technológie v súčasnosti. Pojmom nanotechnológia sa obecné označuje vedný odbor výskumu a vývoja, ktorý sa zaoberá cieľovým vytváraním a využívaním štruktúr materiálov v merítke niekoľkých nanometrov aspoň v jednom rozmere. Ide o vedný odbor, ktorý sa venuje presnej a zámernej manipulácii hmoty na úrovni atómov.

Medzi veľmi zaujímavú oblasť nanotechnológií patrí výroba nanovláken metódou elektrostatického zvlákňovania. Nanovláka sa vyznačujú niekoľkými výnimočnými vlastnosťami, ako je veľký merný povrch vláken, veľká pórovitosť vlákenej vrstvy a malý rozmer pórov. To ich robí výbornými kandidátmi pre širokú škálu aplikácií ako vysoko účinné filtre, semipermeabilné membrány, výstuhy pre kompozitné materiály, biologické aplikácie, tkanivové inžinierstvo, v stavebníctve, automobilovom priemysle a pod.

Našou úlohou je v súčasnosti preskúmať možnosti aplikácie metódy elektrostatického zvlákňovania na čo najširší okruh zaujímavých polymérnych materiálov. Medzi takéto materiály polyakryláty nepochybne patria.

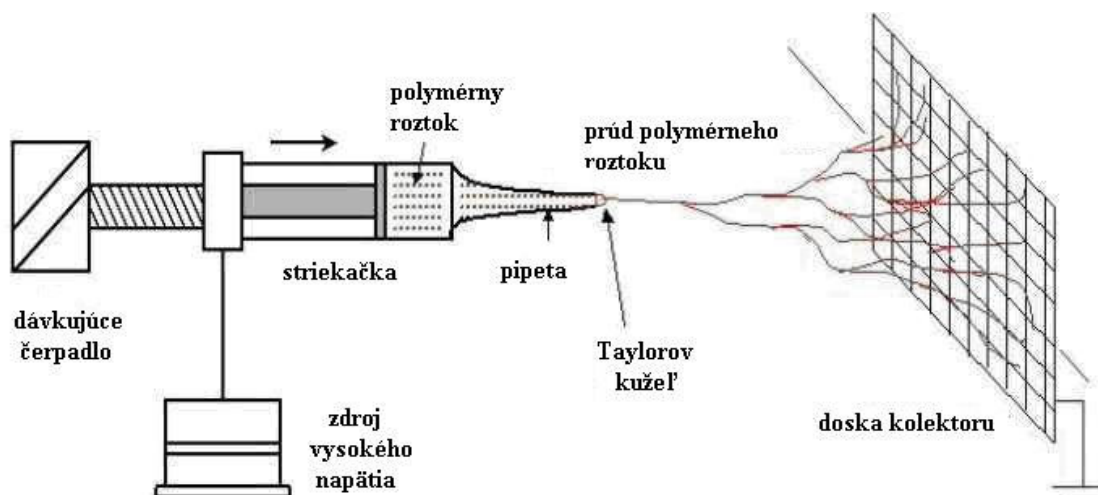


## 2. Teoretická časť

### 2.1. Elektrostatické zvlákňovanie

Elektrostatické zvlákňovanie je spôsob výroby ultra jemných vlákien, ktorých priemer sa pohybuje v submikronovej oblasti. V procese elektrostatického zvlákňovania je využité vysoké napätie k vytvoreniu elektricky nabitého prúdu polymérneho roztoku alebo taveniny. Elektroda vysokého napätia je spojená priamo s polymérnym roztokom. Roztok je následne zvláknený kapilárou (zvlákňovacíou tryskou). Vďaka vysokému elektrickému napätiu medzi špičkou kapiláry a uzemneným kolektorom vzniká tzv. Taylorov kužeľ na špičke kapiláry, z ktorého sú produkované submikronové vlákna. Taylorov kužeľ je následkom relaxácie indukovaného náboja k voľnému povrchu kvapaliny na výstupe zo zvlákňovacej trysky. Nasleduje vytlačovanie nabitej kvapaliny. Vlákna stuhnú po odparení rozpúšťadla a vytvoria vrstvu vlákien na povrchu kolektoru [1].

Existuje mnoho variant rôznych typov zariadení pre elektrostatické zvlákňovanie. Kapilára môže byť naklonená pod určitým uhlom, alebo je umiestená horizontálne (viď obr.1)



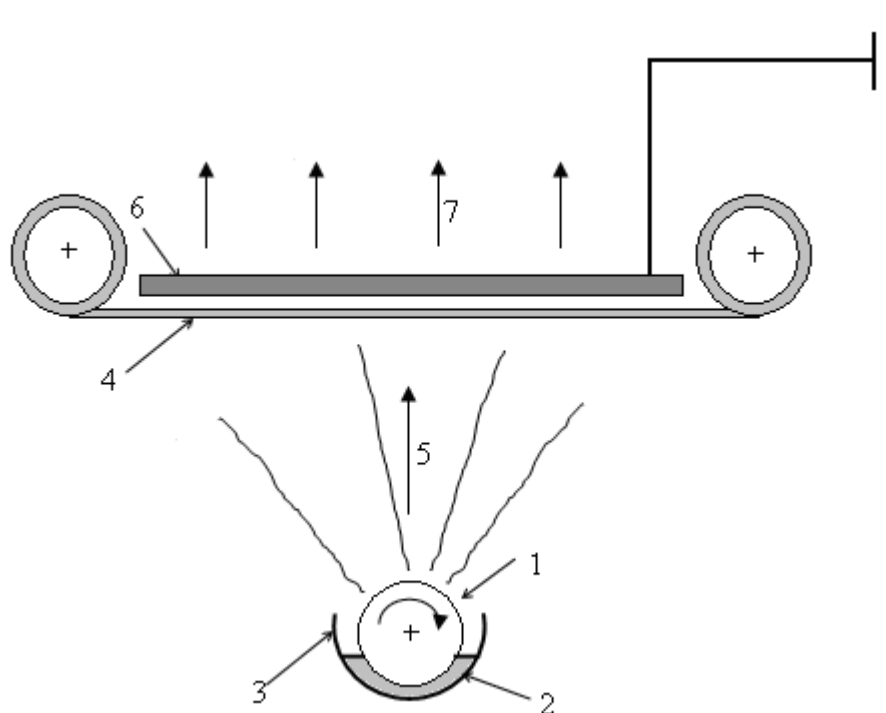
*Obr. 1: Schéma princípu elektrostatického zvlákňovania – horizontálna kapilára. Čerpané z [2].*

#### 2.1.1. Metóda Nanospider

Technológia komerčne pomenovaná Nanospider je modifikovaná metóda elektrostatického zvlákňovania na báze polymérnych roztokov, ktorá umožňuje produkciu nanovláknenných materiálov v priemyselnom rozsahu a stimuluje tak ich rozvoj.

Umožňuje tvorbu nanovláken prostredníctvom elektrostatického poľa. Priemery vlákien sa pohybujú v rozsahu 50 – 500 nm. Hlavný princíp tohto spôsobu zvlákňovania je založený na poznatku, že Taylorové kužele je možné vytvoriť na tenkej vrstve polymérneho roztoku. Tryska sa nahradila kovovým valčekom, ktorý sa brodí v zásobníku naplneným polymérnym roztokom (viď. obr. 2). Valček je napojený na jednosmerné napätie. Vplyvom elektrostatických síl vzniká na tenkej vrstve polymérneho roztoku mnoho Taylorových kužeľov naraz a to po celej dĺžke valčeka, čím sa dosiahlo oveľa väčšej produktivity.

Hlavnou prednosťou je možnosť kontinuálnej výroby nanovláknenných vrstiev, ktorú neumožnilo žiadne predchádzajúce zariadenie. Vytvorené vlákna sú vo forme netkanej textílie ukladané na podkladovú textíliu, ktorá je privádzaná na kolektor.



**Obr. 2:** Schéma zariadenia pre elektrostatické zvlákňovanie. 1- rotačný kovový valec spojený so zdrojom napätia, 2 – zvlákňovaný roztok, 3 – nádoba so zásobou roztoku, 4 – nosná vrstva, 5 – smer tvorby nanovláken, 6 – kolektor, 7- smer odsávania vzduchu.

### 2.1.2. Parametre elektrostatického zvlákňovania

Schopnosť polyméru formovať sa do vlákien je označovaná ako zvlákniteľnosť a v skutočnosti je to súbor vlastností ovplyvňujúcich túto schopnosť [1]. Parametre možno rozdeliť do dvoch skupín ako parametre týkajúce sa vlastností spracovávaného materiálu a parametre spojené s procesom elektrostatického zvlákňovania.

### **Procesné parametre**

- vzdialenosť kolektoru od zvlákňovacej trysky alebo kapiláry
- parametre okolia (teplota, vlhkosť a rýchlosť vzduchu v komore)
- intenzita elektrického poľa
- geometria protielektródy

### **Parametre zvlákňovaného materiálu**

- molekulová hmotnosť polyméru
- stavba molekuly polyméru (lineárna, rozvetvená)
- koncentrácia polyméru v roztoku
- rýchlosť odparovania rozpúšťadla
- viskozita roztoku
- povrchové napätie roztoku
- elektrická vodivosť roztoku

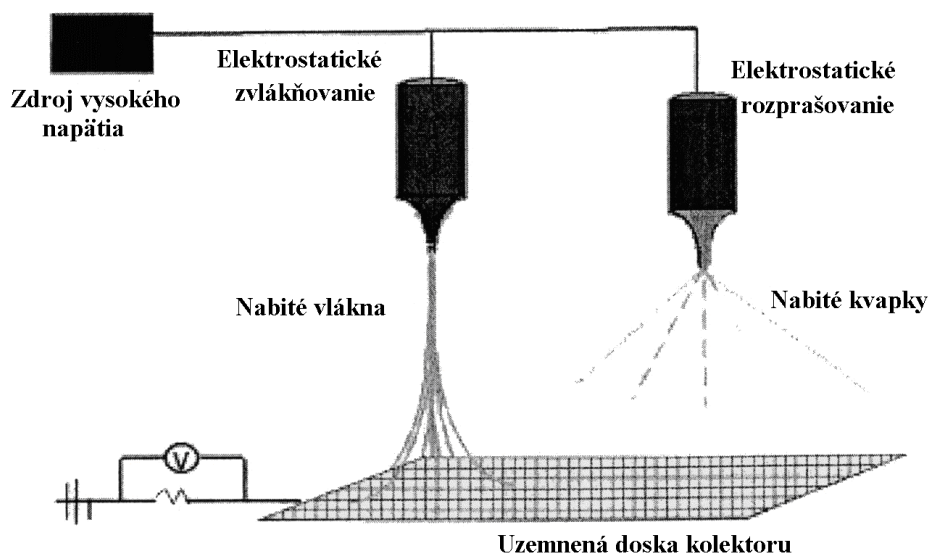
Medzi charakteristiky majúce významný vplyv na proces elektrostatického zvlákňovania patria taktiež parametre podkladového materiálu. Ovplyvňujú predovšetkým stav elektrického poľa.

### **2.1.3. Elektrostatické zvlákňovanie a elektrostatické rozprašovanie**

Princíp týchto dvoch metód je rovnaký (viď. obr.3). Povrch hemisférickej kvapky kvapaliny zavesenej v rovnovážnom stave na konci kapiláry bude v prítomnosti elektrického poľa zdeformovaný do kužeľového tvaru. Túto deformáciu tvaru kvapky spôsobí vyrovnávanie odpudzujúcej sily vyplývajúcej z distribúcie indukovaného náboja na povrchu kvapky a povrchového napätia kvapaliny. Ako náhle je dosiahnuté kritické napätie  $V_c$ , je prekonané povrchové napätie a z kónickej špičky Taylorovho kužeľa je vypudený stabilný prúd kvapaliny.

V prípade elektrostatického rozprašovania sa kvapalinový prúd rozbije do kvapôčiek následkom povrchového napätia, a to z dôvodu nízkej viskozity kvapaliny. Pri použití vysoko viskózne kvapaliny nedochádza k rozbitiu kvapalinového prúdu, ale k jeho ceste smerom k uzemnenému cieľu. Prvý prípad je známy ako elektrostatické rozprašovanie a je použitý v mnohých priemyselných odvetviach pre získanie aerosolov zložených zo sub-mikronových kvapiek s úzkymi distribúciami veľkosti. Ak aplikujeme princíp na polymérne roztoky a taveniny, dôjde k druhému vyššie uvedenému prípadu, ktorý je známy ako elektrostatické zvlákňovanie, táto metóda generuje polymérne vlákna s priermi v sub-mikronovej oblasti.

U roztokov vysokej viskozity sa bude zo vzniknutého prúdu polymérneho roztoku odparovať rozpúšťadlo pri pohybu prúdu smerom od kapiláry ku kolektoru zanechávajúc polymérne vlákno [1].



**Obr. 3:** – Princíp elektrostatického zvlákňovania a elektrostatického rozprašovania. Čerpané z [1].

#### 2.1.4. Vplyv koncentrácie a viskozity polymérneho roztoku

Koncentrácia roztoku má významný účinok na konečnú veľkosť a distribúciu častíc v procese elektrostatického rozprašovania. Z tohto poznatku je možné odvodiť i silný vplyv viskozity v procese elektrostatického zvlákňovania. Povrchové napätie roztoku a viskozita roztoku tiež hrajú dôležitú rolu pri určovaní rozsahu koncentrácie, z ktorého môžu byť elektrostaticky zvláknené kontinuálne vlákna.

Ako sa zvyšuje koncentrácia roztoku, priemer vlákien a veľkosť medzivlákných pórov sa zväčší a zároveň dochádza k jeho postupnému posunu od kruhových k plochým vláknam. U vzorkov nízkej molekulovej hmotnosti, tento posun od kruhových k plochým vláknam, nastane pri vyššej hodnote koncentrácie než u polymérov vysokej molekulovej hmotnosti [1].

V [3] sa uvádza, že pri vyšších koncentráciách roztoku POE majú vlákna priamu, valcovitú morfológiu s relatívne malým počtom vlákných zväzkov a spojení, čo indikuje, že vlákna sú už väčšinou suché. Kým u nižších koncentrácií sú vlákna mokré pri zachytení zbernou stenou. Vlákna majú nepravidelnú, zvlnenú morfológiu s veľkými zmenami priemeru pozdĺž jednotlivého vlákna a nachádzajú sa prevažne v zväzkoch. Zjavná zmena v morfológii môže byť

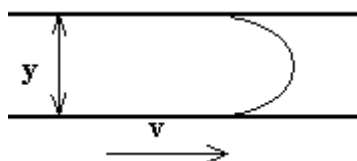
odrazom nižšieho povrchového napätia a obsahu rozpúšťadla u roztokov vysokej koncentrácie. Rýchlosť ukladania hmoty sa zníži so zvýšením koncentrácie roztoku.

Viskozitu roztoku je možné ovplyvniť výberom vhodného rozpúšťadla. Tak ako existuje rovnováha medzi rozpustenými a nerozpustenými molekulami u nízko molekulárnych roztokov, existuje i rozpúšťacia rovnováha medzi solvatovanými a asociovanými úsekmi reťazca u vysoko molekulárnych roztokov. Čím lepšie je rozpúšťadlo, tým menej sa vytvorí vedľajších väzieb medzi úsekmi reťazcov vo vnútri kľbka, tým menšia bude hustota kľbka a tým väčšia bude preto viskozita. Naopak čím horšie je rozpúšťadlo, tým viac nerozpustených asociovaných oblastí nájdeme vo vnútri kľbka, tým hustejšie bude kľbko a tým nižšia bude viskozita roztoku. Voľbou vhodného rozpúšťadla tak môžeme v istých medziach meniť hustotu kľbka rozpustenej látky, záleží na konštitúcii reťazca polyméru, ktorá ovplyvňuje veľkosť vedľajších válenčných síl pôsobiacich medzi reťazcami. Dobrými rozpúšťadlami sú obecné zlúčeniny, ktorých molekuly majú podobnú konštitúciu ako štruktúrne jednotky polyméru [4].

## 2.2. Viskozita

Pri nevratnom premiestňovaní molekúl vzniká v každej látke sila označovaná ako vnútorné trenie, pôsobiace proti vonkajšej deformujúcej sile. Rýchlostný gradient  $D = dv/dy$  udáva zmenu rýchlosti dvoch susediacich vrstiev s danou vzdialenosťou kolmo na smer prúdenia. Pri laminárnom prúdení kvapalín v kapiláre nie je  $dv/dy$  konštantou, mení sa so vzdialenosťou od steny. Na kraji pokojného povrchu kvapaliny je rýchlostný spád (gradient)  $D = dv/dy = 0$ , uprostred je najväčší (viď. obr.4). Na styčnej ploche medzi oboma vrstvami pôsobí sila (tangenciálna alebo strižná)  $F$ . Pomer tejto sily  $F$  k styčnej ploche  $S$  sa označuje ako dotyčnicové smykové napätie  $\tau$  ( $\text{g cm}^{-1}\text{s}^{-2}$ ) a platí vzťah (1).

$$\tau = \frac{F}{S} \quad (1)$$



**Obr. 4:** Znážornenie prúdenia kvapalín v kapiláre

Pre mnohé nízko molekulárne látky platí podľa Newtonového zákona priama úmernosť medzi rýchlostným gradientom  $D$  a dotyčnicovým smykovým napätím  $\tau$ :

$$\tau = \eta \cdot D = \eta \left( \frac{dv}{dy} \right) \quad \eta = \frac{\tau}{D} = C \quad (2)$$

kde  $C$  je konštanta a faktor  $\eta$  sa označuje ako *dynamická viskozita* a má rozmer  $\text{Pa}\cdot\text{s}$  [5].

V technickej praxi sa často používa tzv. *kinematická viskozita*, čo je podiel dynamickej viskozity a hustoty,  $\nu = \eta/\rho$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) [6].

Viskozita polymérnych roztokov je silno závislá na *teplote*, zmena teploty o  $0,1^\circ\text{C}$  spôsobí chybu v stanovení viskozity až 8 % [5]. Ďalšími významnými faktormi ovplyvňujúcimi viskozitu sú: molekulová hmotnosť polyméru, distribúcia molekulovej hmotnosti, smykové veličiny, prísady v polyméri a v neposlednom rade tiež koncentrácia polyméru v roztoku [7].

Kvapaliny, ktoré sa Newtonovým zákonom neriadia, sú označované ako nenewtonské (neideálne, reálne) Newtonov zákon platí i pre niektoré reálne kvapaliny za menších rýchlostí toku (pri malých deformačných gradientoch). Ako ideálne sa môžu chovať i niektoré zriedené roztoky polymérov, poprípade ich taveniny pri veľmi nízkych smykových napätiach. Väčšina polymérov sa však vo viskózne kvapalnom stave a pri bežných dotyčnicových smykových napätiach Newtonovým zákonom neriadi. Pri deformácií tavenín, alebo koncentrovaných roztokov polymérov nastáva vedľa deformácie segmentov ešte vyvliekanie molekúl z pôvodných prepletení [5].

U nenewtonských kvapalín sa mení viskozita  $\eta$  s rýchlostným gradientom, popr. s  $\tau$ . U týchto kvapalín ide o zdanlivú viskozitu. Podľa priebehu závislosti rýchlostného gradientu na dotyčnicovom napätí sú rozlišované rôzne typy nenewtonských kvapalín:

- a) *pseudoplastické* a *plastické*, viskozita s rastúcim rýchlostným gradientom klesá
- b) *dilatantné*, ich viskozita s rýchlostným gradientom rastie.

Viskozita nenewtonských kvapalín môže byť časovo závislá, pseudoplastické a plastické kvapaliny môžu byť *tixotropné*, dilatantné kvapaliny môžu byť *reopektické* [8].

## 2.3. Elektrická vodivosť elektrolytov

Pri výrobe nanovláken elektrostatickým zvlákňovaním sa pracuje prevažne s roztokmi polymérov (príp. s taveninami). Elektrická vodivosť roztoku je pre úspešnosť zvlákňovania veľmi dôležitá, preto je nasledujúca kapitola venovaná práve elektrickej vodivosti, ako obecné, tak priamo vodivosti roztokov.

### 2.3.1. Elektrická vodivost' (konduktancia)

Elektrická vodivost' je fyzikálna veličina, ktorá udáva veľkosť elektrického prúdu prechádzajúceho vodičom pri jednotkovom napätí na koncoch vodiča. Elektrická vodivost' popisuje schopnosť dobre viesť elektrický prúd. Čím väčšia je vodivost', tým silnejší elektrický prúd prechádza vodičom pri rovnakom napätí. Dobrý vodič má vysokú hodnotu vodivosti, zlý vodič má nízku hodnotu vodivosti.

Symbol veličiny:  $G$

Základná jednotka: siemens, značka jednotky:  $S$

(odvodenie v sústave SI:  $S = m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^3 \cdot A^2 = \Omega^{-1}$ )

Výpočet : 
$$G = \frac{I}{U} \quad (3)$$

kde  $I$  je elektrický prúd pretekajúci vodičom,  $U$  je elektrické napätie na koncoch vodiča.

Elektrickú vodivost'  $G$  je možné vypočítať z vlastností vodiča podľa vzťahu (4):

$$G = \sigma \frac{S}{l} \quad (4)$$

kde  $\sigma$  je konduktivita (merná el. vodivost') látky,  $S$  je obsah prierezu vodiča,  $l$  je dĺžka vodiča.

Elektrická vodivost' je prevrátená hodnota elektrického odporu  $R$  (5):

$$G = \frac{1}{R} \quad (5)$$

### 2.3.2. Vodivost' roztoku

Vodivost' definujeme podľa Ohmovho zákona [9]:

$$\mathbf{J} = \sigma \cdot \mathbf{E} \quad (6)$$

kde  $\mathbf{J}$ ... vektor prúdovej hustoty ( $A \cdot m^{-2}$ )

$\mathbf{E}$ ... intenzita elektrického poľa ( $V \cdot m^{-1}$ )

$\sigma$ ... merná elektrická vodivost' ( $S \cdot m^{-1}$ ), prevrátená hodnota sa nazýva merný odpor  $\rho$  ( $\Omega \cdot m$ )

Elektrolytická vodivost', alebo elektrická vodivost' roztoku je závislá na koncentrácii iontov rozpustených látok v roztoku (viď kap. 2.3.4.). Meria sa z pravidla dvoma elektródami ponorenými do roztoku a je nepriamo úmerná vzdialenosti elektród  $L$  a priamo úmerná ich ploche  $A$  a mernej elektrickej vodivosti  $\sigma$  podľa vzťahu  $G = \sigma \cdot A/L$ . Čím väčšia je vodivost', tým väčší prúd preteká medzi elektródami. Zo zmeranej hodnoty  $G$  je možné stanoviť mernú

elektrickú vodivosť  $\sigma$ , ktorá je funkciou aktivity a koncentrácie rozpustených zložiek, teploty a disociačného stupňa [10].

### 2.3.3. Elektrolyty

Roztokom, ktoré vedú elektrický prúd, hovoríme elektrolyty. Podstata ich vodivosti je iná než u kovov. Kovové vodiče sa prechodom elektrického prúdu nemenia a nazývajú sa vodiče prvej triedy. Elektrolyty sa prechodom elektrického prúdu rozkladajú a nazývajú sa vodiče druhej triedy [11].

Elektrolyty delíme na silné a slabé:

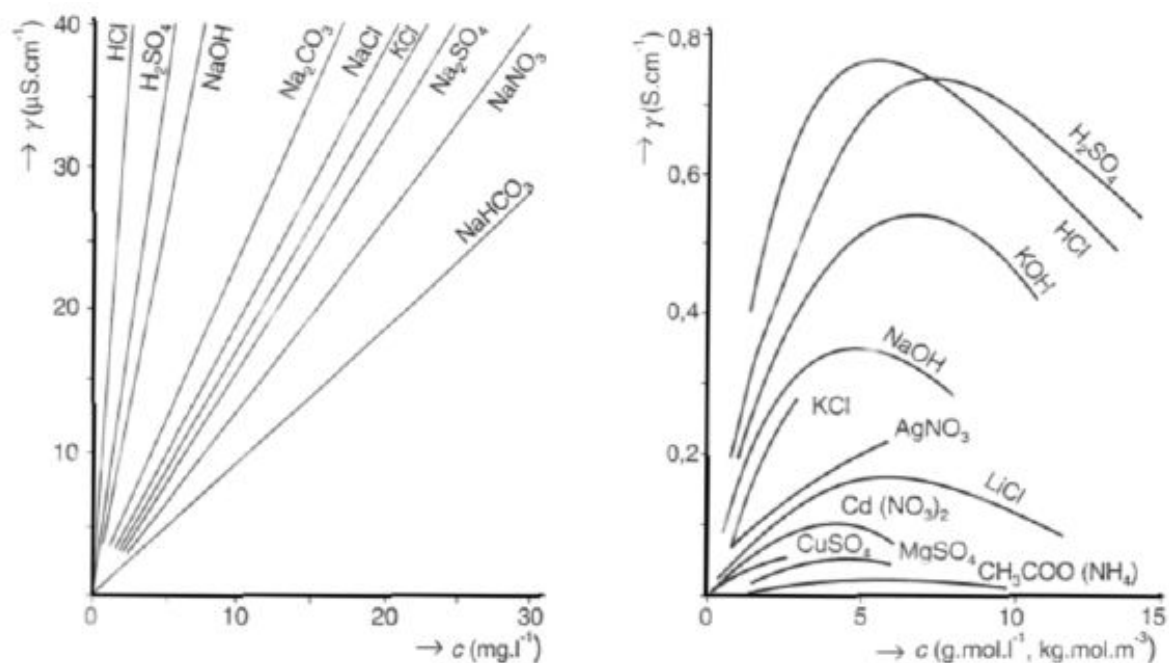
- *Silné elektrolyty* — obsahujú iba ionty (disociácia prebehla úplne)
- *Slabé elektrolyty* — obsahujú ako ionty, tak aj nedisociované molekuly

Merná elektrická vodivosť roztoku - elektrolytu nie je konštantná, ale závisí na koncentrácii roztoku, aktivite iontov, teplote, typu rozpúšťadla atď. Najviac je vodivosť elektrolytu ovplyvnená koncentráciou roztoku, resp. iontov v roztoku. Tejto problematike sa venuje nasledujúca kapitola.

### 2.3.4. Vplyv koncentrácie iontov na elektrickú vodivosť elektrolytov

Elektrickou vodivosť je možné podstatným spôsobom zvýšiť pridaním rozpustnej látky, ktorá uvoľňuje ionty (LiCl, NaOH a ďalšie). Priložením elektrického poľa dochádza k driftu (posunu, unášaniu) týchto nabitých nosičov náboja, a tým k vzniku elektrického prúdu. Vo vákuu by sa nabité ionty v elektrickom poli neustále zrýchľovali, avšak v roztokoch tieto ionty behom svojho pohybu narážajú do molekúl rozpúšťadla a tým sa spomaľujú. Vo výsledku sa ustáli akási stredná rýchlosť driftového pohybu iontov, ktorá charakterizuje elektrický prúd roztoku. Vodivosť závisí na koncentrácii iontov v roztoku. U slabých roztokov je táto závislosť približne lineárna. U silných roztokov však závislosť vodivosti na koncentrácii iontov už lineárna nie je (vid'. obr. 5), pretože sú ionty brzdené nielen nárazmi do molekúl rozpúšťadla, ale rovnako aj nárazmi a interakciami medzi iontami opačnej polarizácie [9].





**Obr. 5:** Závislosť mernej vodivosti vodného roztoku rôznych látok na ich koncentrácii [9].

## 2.4. Polyakryláty

Pojem polyakryláty zahŕňa širokú skupinu polymérov a kopolymérov kyseliny akrylovej a kyseliny methakrylovej vrátane ich derivátov - esterov, amidov, nitrilov i 2-kyanakrylátov. Vyznačujú sa vynikajúcou transparentnosťou, stálosťou na svetle a atmosférickou odolnosťou. Ich použitie je veľmi všestranné. Výrazne sa uplatňujú v stavebníctve, ako pojiva náterových hmôt, tmely, plasty, lepidla, tesnenia, plniva. V kozmetike, optike, zubnej technike ako zahusťovadlá, impregnačné prostriedky, v papierenskom priemysle pri výrobe netkaných textílií ako pojiva, polyakrylonitril a jeho kopolyméry ako syntetické vlákna atď.

Polyakryláty sú pri rovnakej dĺžke reťazca alkoholovej zložky mäkkšie než polymethakryláty. Tvrdosť a bod mäknutia klesajú so stúpajúcim počtom uhlíkových atómov alkoholu použitého k esterifikácii až k minimu, ktoré je u akrylátov pri  $C_8$ , u methakrylátov pri  $C_{12}$ . Monomery s rozvetveným alkoholovým reťazcom dávajú tvrdšie polyméry, než monomery s rovným alkoholovým reťazcom. Polymethakryláty majú vyššiu odolnosť voči tepelnému rozkladu než polyakryláty. Zaujímavou vlastnosťou polymethakrylátov je ich schopnosť depolymerovať za zvýšenej teploty bez zvyšku na monomer. Naproti tomu pri tepelnej depolymerácii polyakrylátov vzniká malé množstvo uhlíkatého zvyšku [12].

### **2.4.1. Polyakryláty ako pojiva pre netkané textílie**

Polyakryláty vedľa kaučukových polymérov patria medzi najpoužívanéjšie pojiva pre netkané textílie. K ich výrobe slúži okolo 30 rôznych monomérov polymerovaných a kopolymerovaných za rôznych podmienok a v rôznych pomeroch, takže ich existuje veľmi mnoho variácií s rovnako početnými variáciami vlastností a to od rozpustných vo vode až po nerozpustné, od veľmi tvrdých až po extrémne mäkké. Najviac sa využívajú polyakryláty vyrobené emulznou polymeráciou, pri ktorej vzniká disperzia s časticami o veľkosti 0,1 – 1  $\mu\text{m}$ . Suspenzná polymerácia sa používa hlavne pre účely naplavovania (papierenský spôsob výroby netkaných textílií) [13].

### **2.4.2. Polyakryláty ako pojiva náterových hmôt**

Polyakryláty a polymethakryláty ako pojivá náterových hmôt je možné rozdeliť na termoplastické rozpúšťadlové typy, reaktoplastické typy, vodné disperzie, nevodné disperzie a typy riediteľné vodou.

Termoplastické rozpúšťadlové typy. Veľmi vhodné sú polymethakryláty ako samostatné pojivá, naopak estery kyseliny akrylovej majú význam skôr ako zmäkčovadla pojív. Laky z polybutylmethakrylátu sa používajú nezmäkčené, polymethylmethakrylát vyžaduje zmäkčenie pre zlepšenie priľnavosti. Tieto pojiva sa pripravujú roztokovou polymeráciou. Nevýhodou je nízky obsah sušiny pri potrebnej aplikačnej viskozite, potreba drahých toxických rozpúšťadiel, nízka odolnosť proti poškrabaniu. Výhodou je absolútna stálosť na svetle.

Reaktoplastické rozpúšťadlové typy. Výrobou reaktoplastických akrylátových živíc sa odstránila nízka tepelná odolnosť, nízka tvrdosť a trvalá rozpustnosť akrylátových pojív. Ide o kopolyméry derivátov kyseliny akrylovej a methakrylovej, obsahujúcich reaktívne skupiny, ktoré sami alebo prítomnosťou katalyzátorov, či sieťujúcich činidiel prechádzajú za zvýšenej teploty v nerozpustné a netaviteľné produkty. Delia sa na hydroxylové a karboxylové typy.

Vodné disperzie. Akrylátové vodné disperzie sa pripravujú emulznou polymeráciou. Väčší význam majú estery kyseliny akrylovej, lebo majú nižšiu teplotu tavenia a teplotu skelného prechodu než estery kyseliny methakrylovej a sú preto schopné tvoriť filmy pri normálnej teplote. Vedľa termoplastických disperzií sú aj reaktoplastické akrylové disperzie a to typy sieťujúce pridaním sieťujúceho činidla a typy samo sieťujúce.

Nevodné disperzie. Pripravujú sa radikálovou polymeráciou. Sú to čiastočky polymérov o veľkosti 0,01 - 30  $\mu\text{m}$  rozptýlené v rozpúšťadlách, v ktorých je daný polymér nerozpustný. Praktický význam získali akrylové a vinylové typy s obsahom sušiny 30 – 70 %. Z rozpúšťadiel

sú to alifatické uhľovodíkové zmesi s nepatrným zápachom, nízkou toxicitou a nízkym výparným teplom. Nevodné disperzie odpovedajú súčasným požiadavkám ochrany životného prostredia a požiadavkám hospodárnosti. Výhodou, jak u vodných i nevodných disperzií, je značne vyšší obsah polyméru než v odpovedajúcich roztokoch, pretože viskozita je relatívne nízka a nezávisí na molekulovej hmotnosti dispergovanej fázy [12].

### **2.4.3. Polyakryláty ako superabsorbenty**

Sodné soli riedko zosieťovanej kyseliny polyakrylovej sú takzvané superabsorbenty. Ide o materiály, ktoré sú schopné pohltiť niekoľko desiatok gramov tekutiny a udržať ju pri súčasnom pôsobení tlaku. Tieto materiály sú s obľubou používané pre výrobu detských plienok a ďalšieho hygienického materiálu.

Superabsorbčné polyméry alebo hydroabsorbčné polyméry sú využívané aj v oblasti poľnohospodárstva a záhradníctva. Najpoužívanjšie hydroabsorbenty sú polyméry propen-amidu (v skoršej chemickej nomenklatúre sa nazývali polyakrylamidy, skrátene PAM) a kopolyméry propenamid - propenoátové (skôr známe ako polyakryl - amid - akrylátové kopolyméry alebo PAA), vyrábané prevažne pre sanitárne účely, pre použitie ako flokulanty a pre likvidáciu tekutých chemických odpadov [14].

### **2.4.5. Polyakryláty v optike**

Polyakryláty zohrali významnú rolu pri vývoji či už kontaktných, alebo vnútroočných šošoviek. Po prvých takzvaných sklenárnych kontaktných šošovkách, ktoré sa vyfukovali zo skla, nastúpili v 40. tých rokoch šošovky z polymethylmethakrylátu (PMMA). Začiatkom šesťdesiatych rokov, objavom hydrogelových materiálov prof. Wichterlem a Dr. Límou, nastúpila nová generácia kontaktných šošoviek [17]. Ide o hydrogely odvodené od methakrylových esterov obsahujúcich v postrannom reťazci najmenej jednu skupinu –OH. Hlavným monomerom vedľa homologických esterov je 2-hydroxyethylmethakrylát. Tieto kopolyméry boli navrhnuté ako protetické materiály pre lekárstvo, lebo živé tkanivo ich mimoriadne dobre znáša. [12].

Prvé vnútroočné šošovky boli vyrobené taktiež z PMMA, tvz. tvrdé šošovky. Tento názov získali po objavení možnosti vyrobiť vnútroočné šošovky zo silikónu. Ako PMMA tak i silikón sa dodnes používajú k výrobe vnútroočných šošoviek, v súčasnosti sú však vďaka lepším biokompatibilným vlastnostiam vytlačované novými materiálmi. Najviac sa používa

hydrofóbny akrylát a collamer (základným materiálom je polyhema, hydrogel, ktorý obsahuje vodu, kolagén a benzofenon) [18].

Polyméry založené na polyakrylovej kyseline (PAA) vykazujú vlastnosti ako bobtnanie závislé na pH-, výnimočné mukoadhezívne (prilnavosť k sliznici) charakteristiky a schopnosť chrániť proteíny a peptidy pred proteolytickou degradáciou, z ktorých všetky sú žiaduce pre cieľové doručenie liečiv [15].

V posledných rokoch sa kyselina polyakrylová (PAA) a jej kopolyméry často používajú ako nosiče pri uvoľňovaní liečivých systémov, vďaka ich viacúčelovej povahe, jedinečným vlastnostiam a dobrej biokompatibilite [16].

## **2.5. Kyselina akrylová a methakrylová**

Kyselina akrylová a methakrylová patria medzi karboxylové kyseliny. Karboxylová skupina  $\text{-COOH}$  je formálne tvorená spojením karbonylovej skupiny a hydroxylovej skupiny. Interakcia oboch týchto častí skupiny mení ich chemické vlastnosti tak, že celá karboxylová skupina sa považuje za novú funkciu s vlastnými charakteristickými vlastnosťami.

Monomerná kyselina akrylová,  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$  bola prvýkrát pripravená oxidáciou akroleinu v roku 1843 a polymerovaná v roku 1872. Akrolein je aldehyd s jednou funkčnou skupinou  $\text{CH}_2=\text{CH-CHO}$ , ktorý sa používal ako slzný plyn. Je toxický, dráždi sliznice nosu, dýchacích orgánov, oči, pokožku apod. Methakrylová kyselina,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ , bola prvýkrát pripravená v roku 1879 z rímskeho harmančekového oleja a polymerovaná v roku 1893 [19].

Obe polymérne kyseliny sa používajú ako zahusťovadlá, pomocné látky pre náterové hmoty, textilné pomocné prípravky, lepidlá, v kozmetike a ako flokulanty, ktoré už v nepatrnom množstve urýchľujú sedimentáciu a filtráciu, čo sa využíva pri čistení odpadových vôd [12].

### **2.5.1. Vlastnosti akrylovej a methakrylovej kyseliny**

Koncentrovaná kyselina akrylová a methakrylová sú silné žeraviny. Pri priamom styku leptajú pokožku a sliznicu. Vo forme aerosolov a pár sa vstrebávajú aj neporušenou pokožkou a veľmi silno dráždia pokožku aj sliznicu dýchacích ciest a očí [20].

### 2.5.1.1. Fyzikálne vlastnosti

V izbovej teplote je ľadová akrylová a methakrylová kyselina jasná bezfarebná kvapalina s ostrou prenikavou vôňou, ktorá sa podobá vôni kyseliny octovej. V nižšej teplote tuhnú do bezfarebných prizmatických kryštálov. Obe kyseliny sú miesiteľné s vodou, metylalkoholom, acetaldehydom, benzenom, chloroformom, ethyl éterom, acetónom, a podobnými rozpúšťadlami. Methakrylová kyselina je na rozdiel od akrylovej kyseliny miesiteľná s petroléterom [19].

Kyselina polyakrylová a kyselina polymethakrylová sú tvrdé, krehké a hyroskopické polyméry, ktoré nie sú termoplastické a pri zahrievaní nad 200 °C sa stávajú čiastočne nerozpustné (následkom tvorby intermolekulárných anhydridov). Opatrne vysušené homopolyméry sú rozpustné vo vode buď priamo, alebo vo forme amónnych, alebo alkalických solí. Sú rozpustné i v nižších alkoholoch a nerozpustné v uhlíkovodíkoch a v acetóne [12].

Rozpustnosť polymérov akrylovej a methakrylovej kyseliny sa mení s koncentráciou, teplotou, a stupňom neutralizácie [19].

### 2.5.1.2. Chemické vlastnosti

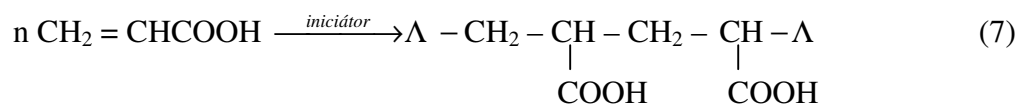
Akrylová a methakrylová kyselina vykazujú chemické vlastnosti podobné octovým a propionovým kyselinám. Navyše, sa zúčastňujú reakcií, ktoré sú príznačné pre reaktívnu dvojnú väzbu [19].

Kyselina akrylová sa využíva pri sieťovaní polymérov. Pridaním asi 1 mol. % kyseliny akrylovej obsahujú reťazce reaktívne karboxylové skupiny. Tie tvoria nedisociované väzby s iontami viacmocných kovov, prípadne reagujú s N-metylolovými, alebo N-alkoxymetylolovými skupinami sieťujúcej zlúčeniny [21].

Karboxylová funkčná skupina predstavuje jeden zo spôsobov prípravy rozvetvených kopolymérov. Najelegantnejším spôsobom ako pripraviť polyméry s vhodnými funkčnými skupinami je kopolymerácia s monomérom, ktorý danú skupinu obsahuje. Napr. mnoho ľahko dostupných monomérov ako napr. kyselina akrylová, chlorid kyseliny akrylovej, glykolmonoakryláty, glycidylakrylát, akrolein a pod. Polyméry obsahujúce funkčné skupiny sa dajú pripraviť i inak, napr. čiastočným zmýdlením polyakrylátov. V závislosti na koncentrácii funkčných skupín pozdĺž postranných reťazcov získame viacej, či menej sieťované rozvetvené kopolyméry. Výhodou je jednoduchá príprava [4].

### 2.5.3. Polymerácia akrylovej a metakrylovej kyseliny

Polymerácia lineárnych polymérov z akrylových a methakrylových kyselín môže byť uskutočnená hlavnými metódami užívaných u ostatných vinylových monomérov, napr.



Pre polymeráciu vo vodnom roztoku sú vhodné koncentrácie 25% a menej. Polymerácia koncentrovanejších roztokov alebo nerozpusteného monoméru nie je doporučená, pretože vysoké teplo polymerácie ju robí ťažko ovládateľnou a produkuje nerozpustný polymér. Je vhodné pripustiť aspoň 5% vlhkosti u sušeného polyméru pre uľahčenie rozpúšťania.

Soli kyseliny akrylovej a methakrylovej môžu byť taktiež polymerované vo vodnom roztoku, najlepšie okyslenom. Kyselina polyakrylová a polymethakrylová môžu byť pripravené tiež hydrolýzou odpovedajúcich polyesterov. Akryláty sa dajú hydrolyzovať ľahšie než methakryláty.

Kyselina akrylová môže polymerovať v bezvodých médiách, ako benzén, ktoré sú rozpúšťadlami pre monomér, ale nerozpúšťadlami pre polymér. Iniciátorom môže byť benzoyl peroxid, prípadne svetlo.

Rýchlosť polymerácie závisí na pH roztoku. Zriedené roztoky akrylových a methakrylových kyselín polymerujú rýchlejšie v nízkom pH než vo vysokých [19].

### 2.5.4. Kopolymerácia

Akrylová aj methakrylová kyselina je schopná pohotovo kopolymerovať s mnohými monomérmi. Táto ľahká kopolymerácia pramení z ich vysoko reaktívnych dvojných väzieb a z ich miešateľnosti, jak s olejorozpustnými, tak vodorozpustnými monomérmi. Chemické reakcie polymérov poskytujú vhodné metódy pre prípravu kopolymérov z akrylovej a methakrylovej kyseliny. Napríklad, čiastočná hydrolýza polyesteru produkuje kopolymér z polykyseliny a polyesteru. Kopolymér môže byť pripravený aj obráteným procesom, tzn. čiastočnou esterifikáciou polykyseliny [19].

## 2.6. Akrylové elastoméry

Pod pojmom akrylový elastomér (prípadne akrylový alebo polyakrylový kaučuk alebo elastomér), zahrnula literatúra široké spektrum kaučukov upravených karboxylovou skupinou ktoré obsahujú menšiu časť komonomérov kyseliny akrylovej alebo jej derivátov.

Ide najmä o kaučukovité produkty, ktoré obsahujú v polymérnom reťazci prevládajúce množstvo esterov kyseliny akrylovej, ako etyl akrylát ( $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{HS}$ ) alebo butyl akrylát ( $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_4\text{HS}$ ).

Polyméry typu akrylových elastomérov sú často označované ako jednúčelové kaučuky. Pre jednúčelové kaučuky platí aspoň jedna z nasledujúcich požiadaviek:

- (1) musia byť vulkanizovateľnými elastomérmi;
- (2) sú využívané prevažne pre iné aplikácie ako pneumatiky a hadice;
- (3) vykonávajú zvláštnu funkciu, ktorú prírodný a SBR (styrén butadien kaučuk) neumožňuje.

Akrylové elastoméry patria medzi syntetické kaučuky, ktoré vykazujú nielen odolnosť voči olejom, ale tiež nevykazujú zbytkovú nenasýtenosť v polymérnom reťazci.

V automobiloch sa používajú oleje, ktoré obsahujú aditíva s aktívnou sírou proti degradácii pri vysokých teplotách 150 – 160 °C. Vystavením nenasýteného polyméru, ktorý je vulkanizovaný sírou pri hustote asi jednej z tridsiatich dvojných väzieb teplotám 150 – 160 °C horúcemu oleju s obsahom aktívnej síry, dôjde k vulkanizácii k tvrdému kaučuku. Vzduch, ktorý je v kontakte s horúcim olejom a kaučukom spôsobuje podobnú degradáciu kaučukovitého povrchu, majúcu za následok tvrdnutie.

Akrylové elastoméry boli vyvinuté, aby obišli tento problém. Ich mechanizmus vulkanizácie je iný ako u nenasýtených kaučukov. Nie sú pohotovo napadané sírou a kyslíkom. Vykazujú lepšiu odolnosť voči teplu, a lepšie účinkujú v horúcich olejoch ako butadien-akrylonitrilový kaučuk. Ich najvýnimočnejšou vlastnosťou je prijateľný výkon v olejoch upravených sírou v teplote až 176 °C.

Obecne, príprava akrylového elastoméru je oveľa jednoduchšia než príprava dienových kaučukov. Emulzná polymerizácia akrylového esteru je kompletná asi za tri hodiny, bez pomocných prípravkov. Príprava prebieha pri atmosférickom tlaku a okolo 90 % zmesi monoméru sa prevedie na polymér [19].

## 2.7. Akrylamidové polyméry

Akrylamid  $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ , je základom veľkej skupiny monomérov ktorá zahŕňa methakrylamid  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}_2$  a mnoho N-substituent derivátov  $\text{CH}_2=\text{CHCONR}'\text{R}''$ .

Polyakrylamid je k dispozícii ako vysokomolekulárny materiál, ktorý je rozpustný vo vode. Kopolyméracia prebieha ľahko s väčšinou iných monomérov, to umožňuje dosiahnuť široký rozsah vlastností a aplikácií. Polyméry odvodené zo substitučných monomérov predstavujú číre gely, mäkké gumeny a tvrdé plasty. Ďalšou odzvou funkcie amidu je možnosť premeniť mnoho polymérov na poly elektrolyty alebo teplom tvrditeľné živice [19].

Akrylamid sa využíva v čistiarniach odpadových vôd, pri spracovaní papiera, celulózy a minerálov, ako kozmetické aditívum a kondicionér pôdy [22].

## **2.8. Akrylové estery**

Aj keď akrylové estery sa komerčne využívajú ako chemické medziprodukty, hlavná časť produkcie monomérov sa prevádza na polyméry a kopolyméry. Tieto produkty sú aplikované v rôznych oblastiach priemyslu vďaka svojim jedinečným vlastnostiam. Dostupnosť veľkej skupiny esterov ponúka možnosť výroby polymérov a kopolymérov so širokým okruhom fyzikálnych vlastností. Tieto produkty vykazujú zhodnú kvalitu priehľadnosti filmov, odpor k mnohým činidlám, k bežným atmosférickým podmienkam a svetlu. Ohybnosť mnohých akrylových polymérov vylučuje potrebu zmäkčovadla. Keďže polyméry môžu byť produkované bežnými výrobnými postupmi, sú dostupné vo forme roztokov alebo emulzií [19].

Akrylové estery ( $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ ) a methakrylové estery ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ ) sú deriváty odpovedajúcich kyselín.

Akrylové estery je možné vyrobiť priamo – primárnym procesom, tzn. z neakrylových materiálov (napr. ethylenkyanhydrinu, acetylénu a pod.) alebo sekundárnym procesom z ostatných akrylových derivátov.

K výrobe methylmethakrylátu sa využívajú dva hlavné procesy. Oxidácia izobutylenu alebo výroba z acetonkyanhydrinu [20].

## **2.9. Možnosti polymerácie akrylových esterov**

### **2.9.1. Voľná radikálová polymerácia**

Dlhú dobu sa všetky polymerácie monomérov akrylových esterov uskutočňovali voľným radikálovým spôsobom. Stále ide o prevládajúci proces v priemyselnej výrobe. Polymerácia sa môže uskutočniť v homogénnych médiách, buď v hmote alebo v roztoku, alebo v rôznorodých médiách a to buď emulziou alebo suspenziou.



Polymeráciou v suspenzii sa získavajú sypké akrylové produkty používané pre spracovanie vstrekaním do foriem. Roztoky polymérov majú relatívne nízke molekulové hmotnosti a sú preto vhodné pre nátery, pojiva a adhezívne aplikácie. Obvykle sa pripravujú v aromatických uhlíkovodíkoch, niektorých ketónoch, esteroch, a chlórovaných rozpúšťadlách [19].

### 2.9.2. Chemicky iniciovaná polymerácia

Pri chemickom zahájení sa bežne používajú peroxidy, peroxidy vodíku, a azo-katalyzátory. Tieto zmesi sú rozpustné v monomérnom akrylovom estere a umožňujú kontrolovať molekulovú hmotnosť produktu výberom a koncentráciou iniciátora, rozpúšťadla, monoméru a teploty. Azo zmesi sú zvlášť vhodné vďaka vysokej iniciujúcej efektívnosti. Rozkladanie väzieb je relatívne nezávislé na rozpúšťadle a koncentrácii a ich neoxidujúca povaha zabraňuje tvorbe náhodných priečných peroxidických väzieb, ktoré môžu byť výsledkom indukovaného sekundárneho rozkladania peroxidických iniciátorov, čo môže spôsobiť konečné znehodnotenie polymérneho produktu. [19].

### 2.9.3. Fotopolymerácia

Fotopolymerácia akrylových esterov môže prebiehať so senzibilizátorom alebo bez.

*Bez senzibilizátoru.* Väčšinu akrylových esterov neovplyvňuje viditeľné svetlo s výnimkou hydroxyalkyl a aminoalkyl esterov, ktoré je nutné behom uskladnenia chrániť pred svetlom. Pre zahájenie polymerácie sú účinné vlnové dĺžky pod 360 nm. So zvyšujúcim sa stupňom polymerácie dochádza k zvýšeniu viskozity reakčných zmesí a k imobilizácii rastúcich radikálových reťazcov a obmedzeniu vzájomného kontaktu. Vo finálnej fáze, keď monomér už nie je schopný sa voľne pohybovať, polymerizácia končí kúsok od kompletnej premeny.

*So senzibilizátorom.* Ako fotosenzibilizátory sa používajú 2,3-butandion (biacetyl) alebo 1,2-difenyl-2-hydroxy-1-ethanon (benzoin) pri použití svetla nad 360 nm, ktoré je len slabso pohlcované akrylovými esterami [19].

### 2.9.4. Emulzná polymerácia

Polyméry vo forme emulzie sú pripravené v prítomnosti relatívne veľkých množstiev (1 - 5%) neiontových alebo anionaktívnych tensidov - tvoriacich micely.

Monomér sa môže pridať k horúcemu roztoku emulgátoru a iniciátora - ide o refluxnú metódu. V redukčnej metóde, je iniciátor pridaný k emulgovanému monoméru pri izbovej teplote, po krátkej iniciačnej dobe reakcia začína prudkým zvýšením teploty. Redukčný proces, ovládaný v relatívne nízkej teplote, vedie k polyméru s vyššou molekulovou hmotnosťou. Refluxná metóda je jednoduchá a umožňuje pripraviť emulziu s vysokým obsahom polyméru.

Veľkosť častice je riadená koncentráciou a typom emulgátoru. Anionaktívne tenzidy obvykle produkujú jemnejšie častice, zatiaľ čo neionogenné tenzidy zlepšujú stabilitu počas skladovania a odolnosť voči pôsobeniu solí a strate náboja pri zmrazení (vymrazení). Zmesi tenzidov sa často používajú pre kombinovanie vlastností. Veľkosť častíc a difúziu behom reakcie je možné ovplyvniť malým množstvom solí, čo vedie k zmene rozpustnosti monoméru vo vodnej fáze a pohlcovaniu tenzidu. Molekulové hmotnosti sú bežne veľmi vysoké, ale merkaptany (1-isopropyl-4-methylcyklohexan) a pod. sa môžu pridávať k regulovaniu dĺžky reťazca [19].

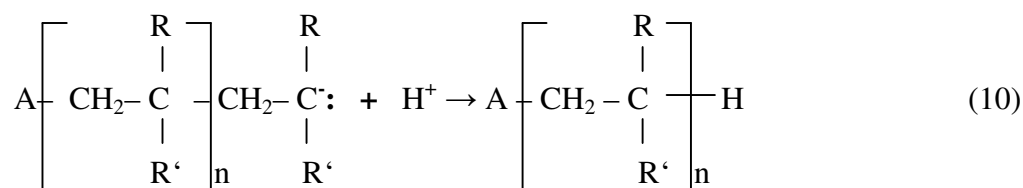
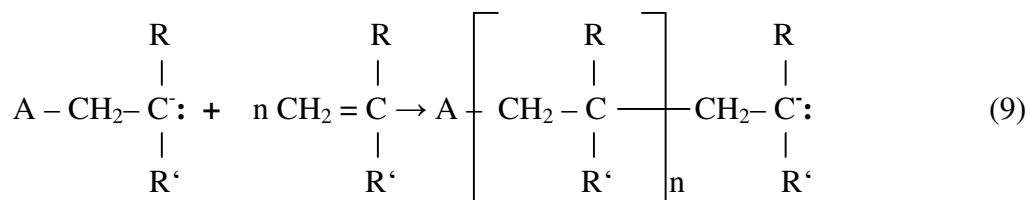
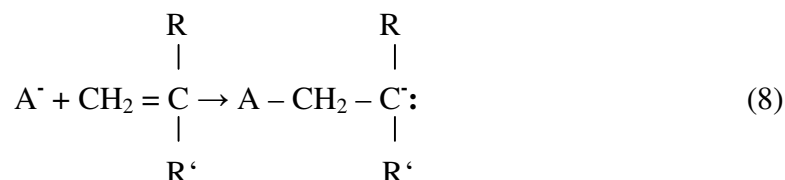
### **2.9.5. Suspenzná polymerácia**

Polymerácia v suspenzii poskytne polymethylmethakrylát vo forme malých korálikov, ktoré sa spracovávajú vstrekom do foriem. K reakčnej zmesi sa pridáva veľmi malé množstvo činidla alebo koloidného suspenzného prostriedku neschopného tvoriť micely. Polymerácia je katalyzovaná monomér - rozpustným iniciátorom a koná sa v monomérnych kvapôčkach. Vodná fáza vystupuje ako disperzné médium a umožňuje šíriť teplo. Veľkosť častíc je riadená predovšetkým rýchlosťou miešania a koncentráciou suspenzačného činidla. Produkcia guľôčok polyméru vyžaduje rovnováhu zloženia reakčnej zmesi, teplotný plán, a miešanie [20].

### **2.9.6. Aniontová polymerácia**

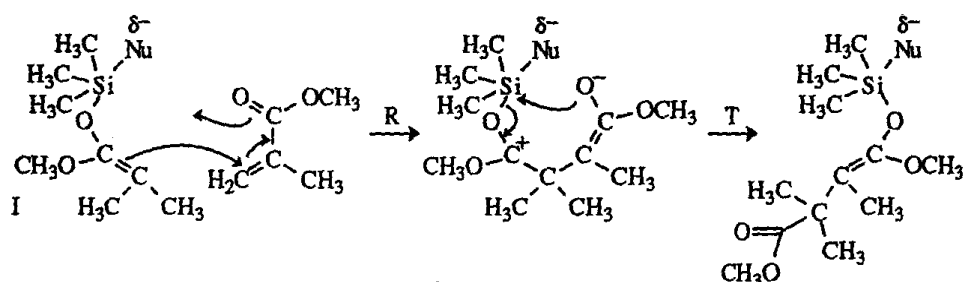
Methylmethakrylát bol ako prvý ester kyseliny akrylovej polymerovaný aniontovou polymeráciou, pridaním do roztoku sodíku v kvapalnom amoniaku pri teplote  $-75^{\circ}\text{C}$ . Biely pevný produkt bol vytvorený veľmi rýchlo, bol rozpustný v benzéne a jeho infračervené spektrum bolo podobné polyméru pripraveného voľným - radikálovým procesom. V Beamanom navrhovanom mechanizme, je polymerácia zahájená (vid'. r. 8) adíciou aniónu k olefinovej dvojnej väzbe a rast (vid'. r. 9) adíciou monoméru k výslednému karbanionu methylmethakrylátu. Ukončenie nastane neutralizáciou aniónu polymérneho reťazca (vid'. r. 10) aktívnym vodíkom .

Aj keď mnoho iniciátorov je nerozpustných v reakčných rozpúšťadlách, obvykle sa rozpustia skoro ihneď pri pridaní monoméru. Zahájenie je veľmi rýchle, čo je výrazným kontrastom k situácii pri voľnej radikálovej katalýze, kde vznik primárnych radikálov rozkladaním môže trvať istý čas v závislosti na type katalyzátoru a teplote. Aniontová polymerácia methylmethakrylátu užíva ako katalyzátor butyllithium, amidy alkalických kovov, Grignardové činidlá [19].



### 2.9.7. Group transfer polymerácia

Tato metóda je principiálne nová a využíva sa, okrem iného, pre polymeráciu akrylových monomérov. Bola objavená firmou DuPont pred 20-timi rokmi. Metóda umožňuje vytvoriť blokový alebo iný špeciálny polymér pri teplote vyššej než je teplota okolia [23].

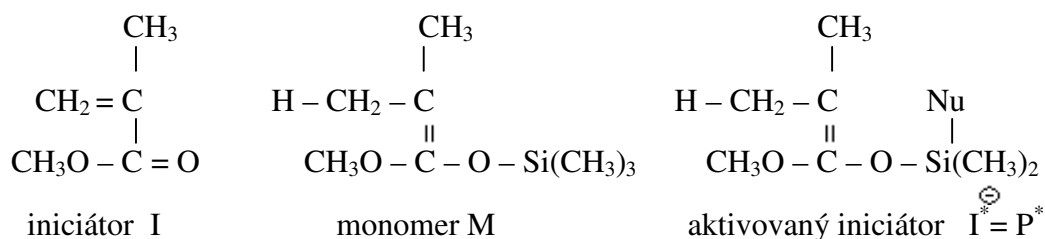


**Obr. 6 :** Schéma dvojkrokového mechanizmu GTP. Čerpané z [24].

V group-transfer polymerácii (GTP) je aktívna skupina molekuly iniciátora premiestnená k molekule monoméru (alebo naopak) účinkom nukleofilného alebo elektrofilného katalyzátora. Klasická GTP (meth)akrylátov používa silil keten acetalový iniciátor (**I**) a ako nukleofilný  $Nu^-$ , karbonylaktivujúci katalyzátor napríklad  $[HF_2]^-$ ,  $CN^-$ ,  $N_3^-$ , alebo  $[(CH_3)_3SiF_2]^-$ . Mechanizmus nie je ešte príliš jasný. Nízke rýchlostné konštanty odpovedajú propagácii iontovými párami. Malá aktivačná energia rovnako ako vytvorenie

prevažne syndiotaktických diád vylučuje spoločný mechanizmus. Podporovaný je skôr dvoj krokový mechanizmus, v ktorom rýchlosť určujúca adícia - krok **R** aktivovaného konca reťazca k vinylovej skupine monoméru je nasledovaná prevodom **T** sililovej skupiny k novo utvorenému enolu (viď. obr. 6) [24].

Zistilo sa, že rýchlosť polymerácie  $R_p = -d[M]/dt = \text{konst.}[C]_0[I]_0^\beta[M]$  odpovedá prvému radu s ohľadom na počiatočnú koncentráciu katalyzátora  $[C]_0$  a aktuálnu koncentráciu monoméru  $[M]$ . Avšak, exponent  $\beta$  počiatočnej koncentrácie iniciátora  $[I]_0$  kolíše medzi 0 a 1, čo môže byť vysvetlené reakčnou rovnováhou  $C + I \rightarrow I^*$  medzi nukleofilným katalyzátorom **C** a iniciátorom **I** k aktivovanému iniciátoru **I\***, ktorý je nasledovaný rýchlosť - určujúcim krokom **R** (viď. obr.č.6). Monomér **M**, iniciátor **I**, a aktivovaný iniciátor **I\*** sú veľmi podobné takže  $I \approx M \equiv P_1$  a tak  $I^* = P^*$ . Rovnovážnu konštantu  $K = [I^*]/[C][I]$  je možné vyjadriť vzt'ahom  $K = [P^*]/[C][P]$  kde  $[P]$  = koncentrácia nekoordinovaného polyméru [24].



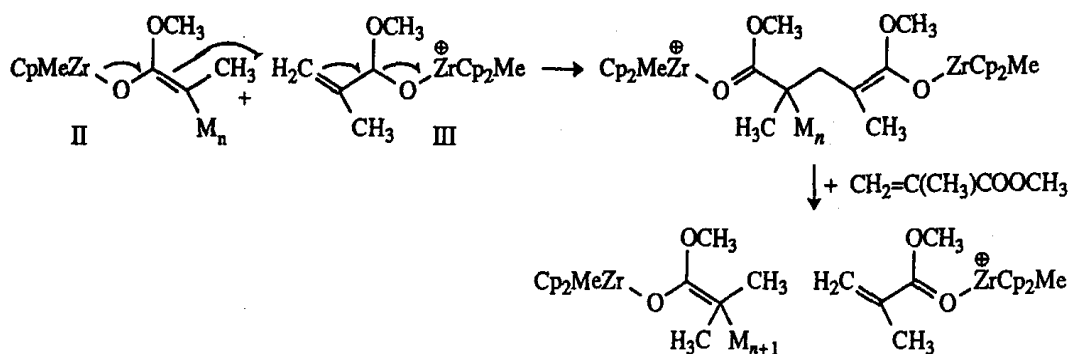
Polymeračná rýchlosť takejto reakcie je daná vzt'ahom (11):

$$R_p = k_p \left( \frac{K[I]_0}{1 + K[I]_0} \right) [C]_0[M] \quad (11)$$

Pri silnej koordinácii hlavných aktivovaných iniciátorov a polymérov ( $K[I]_0 \gg 1$ ) platí pre vzt'ah (11)  $R_p = k_p[C]_0[M]$  a tiež  $\beta = 0$  a  $\text{konst} = k_p$ . Slabá koordinácia vedie k  $K[I]_0 \ll 1$  tak  $R_p = k_p K[I]_0[C]_0[M]$ , to znamená  $\beta = 1$  a  $\text{konst} = k_p K[I]_0$ .

Konštanty propagačných rýchlostí z kinetických dát odpovedajú konštantám z polymerácie pomocou iontových párov. Sú ďaleko nižšie než zistené konštanty polymerácie cez voľné anióny.

GTP (metha)akrylátov môže byť iniciovaná a katalyzovaná zlúčeninami prechodových prvkov, napríklad, neutrálny zirconocenový enolát **II** ako iniciátor a konjugovaný zirconocen **III** ako katalyzátor [24].



**Obr. 7:** Schéma GTP methakrylových kopolymérov, kde Cp = cyklopentadienyl; Me = methyl; Mn, Mn+1 = polymery. Čerpane z [24].

### 2.9.8. Kopolymerácia akrylových esterov

Vzájomná kopolymerácia akrylových esterov prebieha ľahko, tieto estery pohotovo kopolymerujú prakticky so všetkými druhmi vinylových monomérov. Tato všestrannosť a široký okruh vlastností kopolymérnych produktov viedli k vývoji mnoho rôznych živíc vhodných pre širokú škálu aplikácií. Vďaka veľkým rozdielom reaktivity mnohých komonomérnych zmesí, môže byť dosiahnutá značná rôznorodosť reťazcov v distribúcii monomérnych jednotiek pozdĺž reťazca. Metódy pre riadenú rôznorodosť kopolymérov zahŕňajú buď programovanú adíciu viacreakčného monoméru alebo "krátke - zastavovanie" reakcie pri vhodnom stupni premeny. Mnoho dôležitých fyzikálnych vlastností je určených vzťahom k teplote skelného prechodu  $T_g$ . Môže byť vypočítaná približne z hodnôt  $T_g$  a hmotnostných podielov jednotlivých komponentov, podľa nasledujúceho vzťahu (12):

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \Lambda + \frac{W_n}{T_{gn}} \quad (12)$$

kde  $W_1, W_2 \dots W_n$  sú hmotnostné podiely jednotlivých polymérov s príslušnými hodnotami  $T_g$ .

Príkladom akrylových komonomérov sú vodné akrylové emulzné nátery, ktoré sú kopolymérom akrylátov a methakrylátov s nenasýtenou kyselinou ako je napríklad kyselina methakrylová. Zaujímavý je kopolymér získaný z methylmethakrylátu s obsahom 10 – 20 % methyl - styrénu. Živice tohto typu sú tvrdšie a majú vyššiu medzu teplotnej deformácie ako polystyrén alebo polymethylmethakrylát, používajú sa na vstrekovanie do foriem. Mnoho akrylových kopolymérov predstavujú rôzne pásky, lepidlá, impregnačné prostriedky a pod. [20].

## 3. Experiment

### 3.1. Priebeh experimentu

Prvá časť experimentu sa zaoberá elektrostatickým zvlákňovaním náhodného (štatistického) kopolyméru isobutylmethakrylátu (IBMA) a glycidylmethakrylátu (GMA), pričom sa sleduje vplyv koncentrácie soli na elektrickú vodivosť, ako aj vhodná koncentrácia kopolyméru v tetrahydrofurane (THF) a následne vplyv týchto parametrov na proces a výsledky elektrostatického zvlákňovania.

Druhá časť experimentu je venovaná náhodnému štatistickému kopolyméru dimethylaminoethyl methakrylátu (DMAEMA) a benzylmethakrylátu (BzMA). Zaoberá sa stanovením vhodnej koncentrácie soli a kopolyméru v THF a ich vplyvom na priebeh a výsledky elektrostatického zvlákňovania. Bola skúmaná možnosť nahradiť THF vhodnejším rozpúšťadlom.

Všetky polymérne materiály použité v experimentálnej časti boli poskytnuté firmou **Synpo, akciová spoločnosť**.

### 3.2. Experiment č.1

#### 3.2.1. Použité materiály

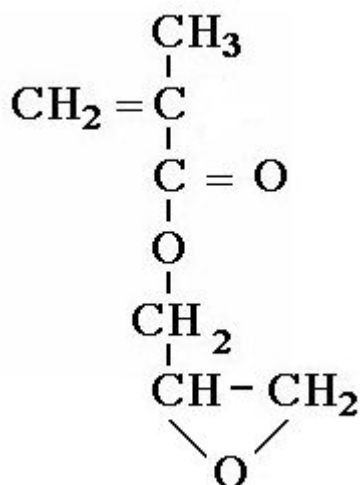
V experimente bol použitý methakrylový kopolymér GTP 373, 50% roztok v THF s molekulovou hmotnosťou  $M_n = 12\,513$  a kopolymér GTP 394, 50% roztok v THF s molekulovou hmotnosťou  $M_n = 5180$ . Uvedené materiály (viď. tab. 1) boli vyrobené metódou group transfer polymerácie. Samotné roztoky nezvlákňujú. K úprave vlastností testovaných roztokov bol pridávaný roztok chloridu lítneho (LiCl) v THF. THF prispel k zníženiu viskozity a LiCl k zvýšeniu el. vodivosti. Pri pokuse o zvláknenie roztoku kopolyméru sa menila nielen jeho koncentrácia v rozpúšťadle, ale aj koncentrácia LiCl v THF. Všetky polymérne materiály boli dodané v malom množstve, preto nebolo možné zmerať viskozitu jednotlivých roztokov.

	<b>GTP 373</b>	<b>GTP 394</b>
<b>THF</b>	60,17 g	61,08 g
<b>GMA</b>	5,20 g	5,14 g
<b>IBMA</b>	54,89 g	54,73 g
<b>INIC (MTDA)</b>	0,9 g	2,61 g
<b>katalyzátor</b>	18 $\mu$ l	60 $\mu$ l
<b>MeOH</b>	2 g	3 g

*Tab.1 : Zloženie roztokov methakrylových kopolymérov GTP 373 a GTP 394*

### 3.2.1.1. Glycidyl methakrylát – GMA

Štruktúra:



Vlastnosti [25]:

**molekulová hmotnosť:** 142,15 g/mol

**hustota:** 1,042 g/cm<sup>3</sup>

**index reaktivity:** 1,449-1451

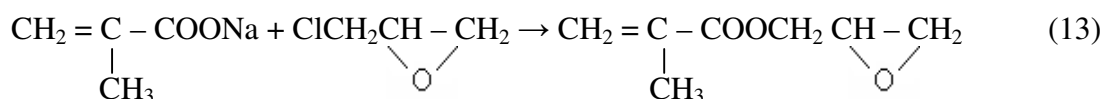
**teplota varu:** + 189°C

**viskozita:** 2,5 mPa.s (20°C)

**teplota vznietenia:** +76°C

**rozpustnosť:** 0.5-1.0 g/100 ml (20°C)

Glycidyl methakrylát je pripravený reakciou methakrylátu sodného s epichlorhydrinom v prítomnosti kvartérnej amónnej soli ako katalyzátora [19].



Glycidyl methakrylát sa vyznačuje dvojitou funkčnosťou, obsahuje methakrylovú a epoxidovú skupinu. Obe z týchto skupín pohotovo reagujú so širokým okruhom monomérov a funkcionalizované molekuly poskytujú maximálnu voľnosť a flexibilitu pri konštrukcii polyméru. Dvojité funkčnosť GMA umožňuje dosiahnuť požadované vlastnosti methakrylových a epoxidových živíc. Napríklad odolnosť voči poveternostným podmienkam methakrylátov a chemická odolnosť epoxidov sú k dispozícii v jednom produkte. Medzi typické aplikácie patrí výroba epoxy-methakrylových živíc s predurčenými teplotami skelných prechodov, výroba rozvetvených funkcionalizovaných olefinových kopolymérov a produkcia viacúčelových akrylátov [26].

### 3.2.1.3. Chlorid lítny – LiCl

Produkt firmy ACROS ORGANICS

Biela kryštalická pevná látka

Vlastnosti [30]:

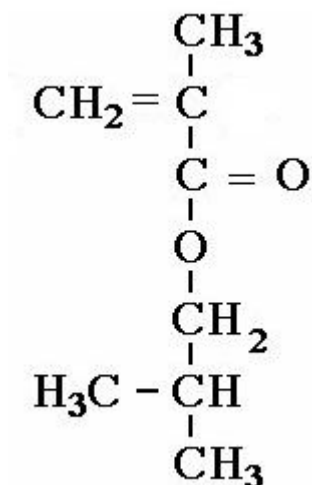
**bod varu:** 1383 °C

**hustota:** 2070 kg/m<sup>3</sup>

**molekulová hmotnosť:** 42,38 g/mol

### 3.2.1.2. Isobutyl methakrylát – i-BMA

Štruktúra:



Vlastnosti [27]:

**molekulová hmotnosť:** 142,2 g/mol

**hustota:** 0,888 g/cm<sup>3</sup>

**index reaktivity:** 1,420 (20°C)

**teplota varu:** + 155°C (1013 mbar)

**teplota tuhnutia:** -37°C

**viskozita:** 0,9 mPa.s (20°C)

**teplota vznietenia:** +43 °C

**rozpustnosť:** 0,2 % ester vo vode

0,5 % voda v estere

Ide o nestabilný produkt. Exotermická polymerácia môže byť zahájená pomocou voľných radikálov, peroxidov, ultrafialovým žiarením, silnými zásadami a minerálnymi kyselinami [28].

Polymerácia a kopolymerácia prebieha v emulzii alebo roztoku. Používa sa v lakárskom, koženárskom, papierenskom a textilnom priemysle. Ako základ pre nátery a adhezivá, v olejových aditívach a dentálnych produktoch [27].

### 3.2.1.4. Tetrahydrofuran – THF

Produkt firmy LABORCHEMIE APOLDA

**synonymá:** 1,4-epoxybutan, butylen oxid, oxacyclopentan, dietylen oxid, oxolan, furanidin

**vzorec:** C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O

**Vlastnosti [29]:** toxické rozpúšťadlo

**bod varu:** 66 °C

**teplota vznietenia:** -14 °C

**hustota:** 2500 kg/m<sup>3</sup>

**rozpustnosť vo vode:** 100 %

**medza výbušnosti:** 1.5% - 12%



### 3.2.2. Gelová permeačná chromatografia

Gelová permeačná chromatografia (GPC) predstavuje metódu stanovenia stredných hodnôt relatívnych molekulových hmotností.

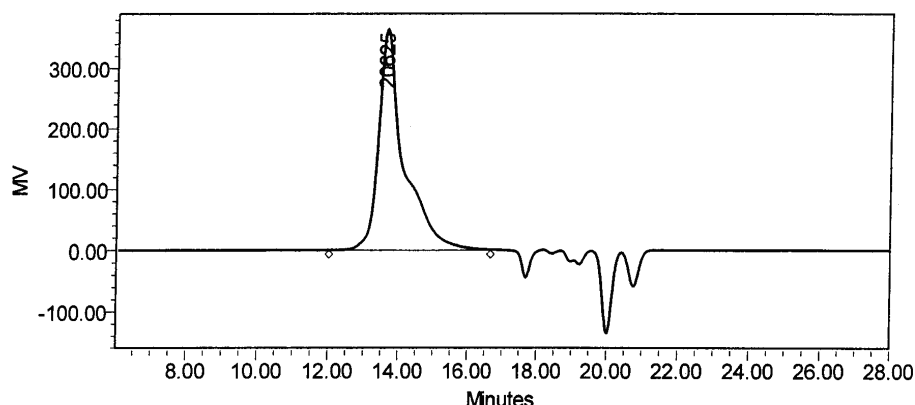
Pomocou gelovej chromatografie je možné separovať molekuly líšiace sa svojimi rozmermi. Mechanizmus delenia pomocou gelu je obdobou "molekulárneho sita". K separácii látok dochádza vtedy, keď ich molekuly sú odlišných priemerov a môžu difundovať do kvapalnej fázy prítomnej v póroch gelu a to, podľa priemeru molekuly, do rozdielnej hĺbky pórov gelu. Menšie molekuly difundujú hlbšie, väčšie zostávajú pri povrchu, najväčšie, teda tie, ktorých priemer je väčší než priemer pórov gelu, neprenikajú do pórov vôbec. Najmenšie molekuly vykonajú teda najdlhšiu dráhu pri prechode kolónou a eluujú sa (vymývajú sa) s najvyšším elučným časom, zatiaľ čo najväčšie molekuly sa pohybujú kolónou najrýchlejšie, eluujú sa ako prvé, dochádza u nich k tzv. totálnej exkluzii (obtekanie gelu molekulami, ktoré majú väčšiu veľkosť než sú póry gelu) [31].

Vzhľadom k tomu, že GPC je relatívna metóda, musí byť uskutočnená kalibrácia. K tomuto účelu sa obvykle používa lineárny polystyrénový štandard s úzkou distribúciou so známymi strednými molekulovými hmotnosťami  $M_n$  a  $M_w$  a so známym rozdelením molekulovej hmotnosti. Kalibračná krivka môže byť pre stanovenie molekulovej hmotnosti neznámeho vzorku použitá iba vtedy, keď boli podmienky separácie vzorku a štandardu identické. Pevný vzťah medzi molekulovou hmotnosťou a elučným objemom je platný iba pri špecifických podmienkach určitého experimentu. Podmienky zahrňujú predovšetkým teplotu, rozpúšťadlo (alebo zmes rozpúšťadiel), chromatografické podmienky a separačnú kolónu alebo systém separačných kolón.

Molekulové hmotnosti stanovené týmto spôsobom sú relatívnymi hodnotami a označujú sa ako „molekulárne hmotnosti polystyrénového ekvivalentu“. To znamená, že sa molekulová hmotnosť bude v závislosti na štruktúrnych a chemických rozdieloch medzi vzorkom a štandardom od absolútnej hodnoty viac či menej líšiť.

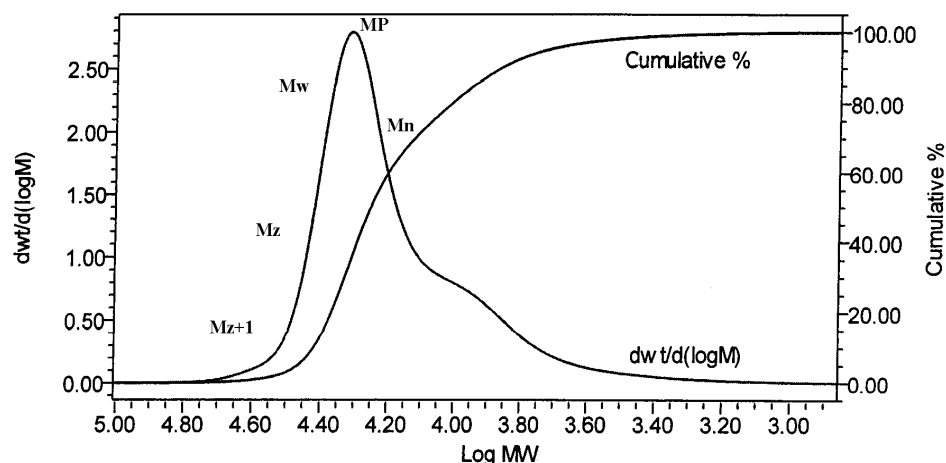
Detekcia (detektor slúži ku kvantitatívnemu zaznamenávaniu koncentrácie vzorku eluovaného z kolóny) sa prevádza napríklad aj prostredníctvom merania indexu lomu alebo absorpcie UV a dáva jednoduchú distribučnú krivku. Ak má však byť krivke priradená skutočná molekulová hmotnosť, je nevyhnutné kalibrovať [32].

### 3.2.2.1. Výsledky gelovej permeačnej chromatografie pre GTP 373



**Graf 1:** Závislosť výstupného signálu v milivoltach na čase – chromatogram pre GTP 373

Chromatogram (viď. graf 1 a 3) sa prostredníctvom kalibračnej krivky, ktorú získame pomocou polystyrénového štandardu prevedie na distribučnú krivku molekulových hmotností (viď. graf 2 a 4).



**Graf 2:** Distribučná závislosť a kumulatívna četnosť molekulových hmotností pre GTP 373, kde wt je hmotnostná frakcia a  $\log M$  – logaritmus molekulovej hmotnosti.

$$M_x = \frac{\sum [H_i M_i^n]}{\sum [H_i M_i^{n-1}]} \quad (14), \quad n=1 (Mn); n=2 (Mw); n=3 (Mz); n=4 (Mz+1)$$

$H_i$  – výška  $i$ - tého stĺpca v chromatograme,  $M_i$  – odpovedajúca  $i$ -tá molekulová hmotnosť.

Pomocou vzťahu (14) sa určia priemery molekulových hmotností (viď tab. 2 a 3), ktoré súvisia s jednotlivými fyzikálnymi vlastnosťami. S výnimkou MP, ktorý označuje molekulovú hmotnosť piku a nemá bližší fyzikálny význam.

Mn (číselný priemer) súvisí s krehkosťou, tokovými vlastnosťami, deformáciou v tlaku, Mw (hmotnostný priemer) je dôležitý pre pevnosť, ťažnosť, odolnosť proti nárazu.

Mz (z priemer) súvisí s predĺžením a flexibilitou. Mz+1 (z+1 priemer) slúži pre určenie efektu označovaného ako “die swell“, ktorý vyjadruje mieru zväčšenia priemeru polymérneho prúdu po vytlačení z trysky oproti priemeru trysky.

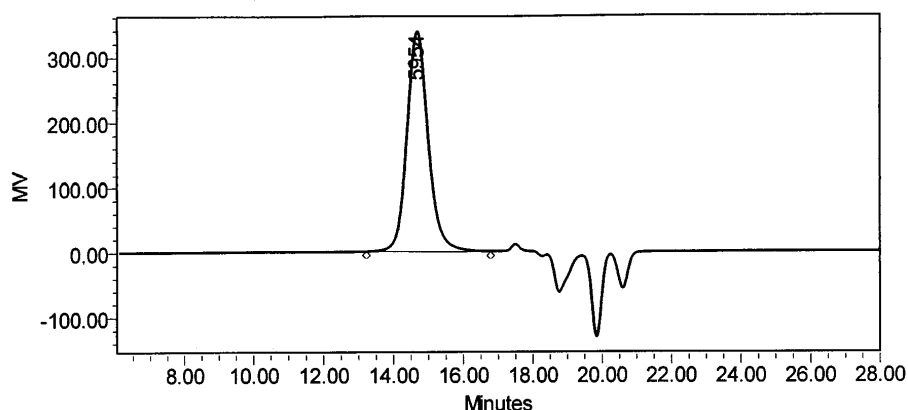
Hodnoty priemerov molekulových hmotností – GTP 373				
Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1
12 513	17 363	20 625	20 770	23 887

**Tab. 2:** Výsledné hodnoty priemerov molekulových hmotností pre GTP 373 získaných metódou GPC.

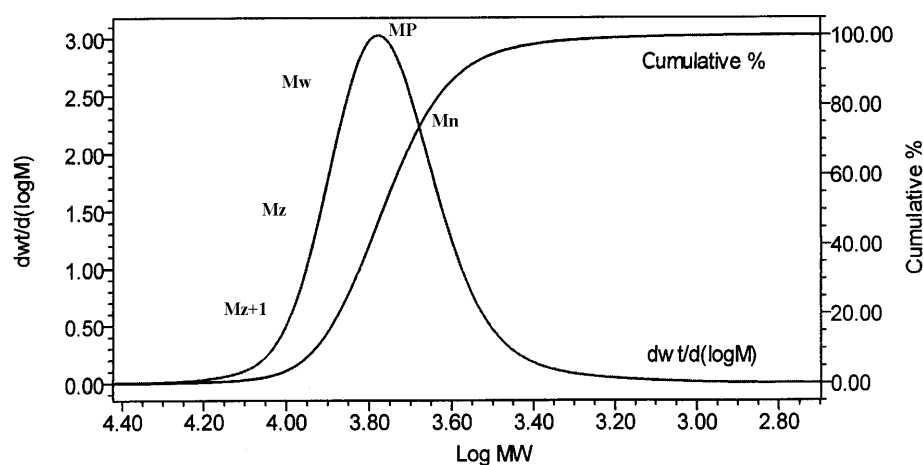
Polydisperzita je definovaná vzťahom (15), pre kopolymér GTP 373 má hodnotu 1,39.

$$PD = \frac{M_w}{M_n} \quad (15)$$

### 3.2.2.2. Výsledky gelovej permeačnej chromatografie pre GTP 394



**Graf 3:** Závislosť výstupného signálu v milivoltoch na čase – chromatogram pre GTP 394



**Graf 4:** Distribučná závislosť a kumulatívna četnosť molekulových hmotností pre GTP 394, kde wt je hmotnostná frakcia a log M – logaritmus molekulovej hmotnosti.

Hodnoty priemerov molekulových hmotností – GTP 394				
Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1
5 180	5 952	5 594	6 692	7 521

**Tab. 3:** Výsledné hodnoty priemerov molekulových hmotností pre GTP 394 získaných metódou GPC.

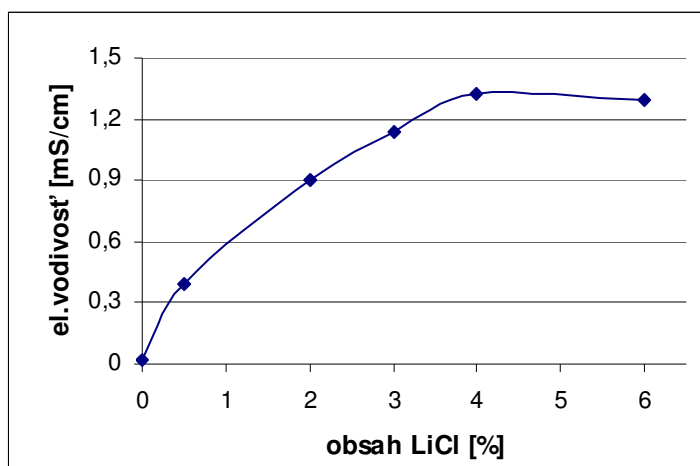
Hodnota polydisperzity pre GTP 394 je 1,15.

### 3.2.3. Elektrická vodivosť použitých materiálov

Merná elektrická vodivosť roztokov GTP 373 a GTP 394 (50% roztok kopolymérov v THF) je 0,15  $\mu\text{S/cm}$ . Merané pre objem 10 ml na konduktometre typu OK – 102/1 (firma Radelkis, Budapešť). K roztokom bol pridávaný THF, ktorého merná elektrická vodivosť sa zvyšovala so zvyšujúcim sa obsahom LiCl ako je možné vidieť z grafu 5 a tabuľky 4.

Koncentrácia LiCl v THF [%]	Merná elektrická vodivosť[mS/cm]
0	0,02
0,5	0,39
2	0,9
3	1,14
4	1,32
6	1,29

**Tab.4:** Hodnoty mernej el. vodivosti pre jednotlivé koncentrácie LiCl v THF pre objem 50 ml roztoku.

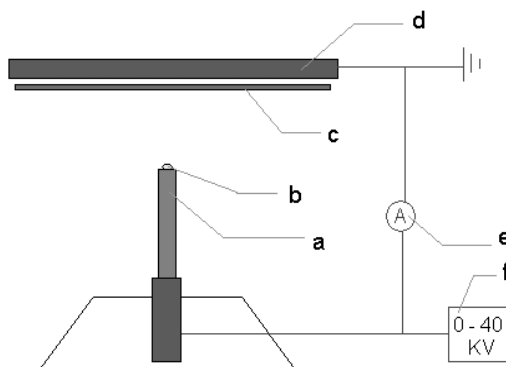


**Graf 5:** Vplyv obsahu LiCl v THF na vodivosť roztoku pre objem 50ml roztoku.

### 3.2.4. Popis experimentu

Zvlákňovanie sa prevádzalo na laboratórnom zariadení znázorneném na obr. 6. Na zvisle upevnenú kovovú tyčinku o priemere 1 cm sa umiestila kvapka roztoku polyméru

(cca. 0,3 ml). Tyčinka je spojená s regulovaným zdrojom jednosmerného napätia do 40 kV. Vzdialenosť elektród je 10 cm. Pri postupnom zvyšovaní napätia boli pozorované reakcie roztoku polyméru, ktoré by mohli naznačiť ochotu materiálu k zvlákňovaniu (viď tab. 5 - 8). Uvedený postup bol prevádzkaný pre rôzne koncentrácie roztoku polyméru a rôzne koncentrácie LiCl v THF.



**Obr. 6:** Schéma laboratórneho zariadenia. a- kovová tyčinka, b- kvapka roztoku polyméru, c- netkaná textília, d- uzemnená elektróda, e- voltmeter, f- zdroj vysokého napätia.

### 3.2.5. Výsledky experimentu

Výsledky elektrostatického zvlákňovania pre rôzne koncentrácie kopolyméru GTP 373 v THF s rôznym obsahom soli sú uvedené v nasledujúcich tabuľkách 5 - 8.

**Tab.5:** Rôzne koncentrácie roztoku polyméru v THF s 0,5% obsahom LiCl

Koncentrácia polymérneho roztoku	Chovanie polymérneho roztoku
42%	Deformácia kvapky a vznik 4 jemných kónusov, príliš viskózný roztok
33%	Podobná deformácia kvapky, pri 40 kV vznik 2 kónusov, žiadne trysky
26,4%	Pri 40 kV vznikli 3 kónusy, nasledovalo odlietavanie kvapiek do priestoru
25 %	Pri 30 kV vznik kónusov po stranách a odlietavanie kvapiek polyméru
23 %	Vznik kónusov po stranách a odlietavanie kvapiek polyméru
15 %	20 kV – deformácia kvapky a nasleduje stekanie roztoku

**Tab.6:** Rôzne koncentrácie roztoku polyméru v THF s 2% obsahom LiCl

Koncentrácia polymérneho roztoku	Chovanie polymérneho roztoku
45 %	40 kV – vznik 4 hrubých kónusov a odlietavanie väčších častí polyméru
40 %	30 kV – vznik 2 výrazných kónusov, 40 kV – vznik ďalších hrubých kónusov, 50 kV odlietavanie polyméru
35,4%	30 kV – deformácia kvapky, 40 kV vznik malých kónusov a odlietavanie polyméru

<b>31 %</b>	20 kV – 2 kónusy, 40 kV – 4 kónusy odlietavanie polyméru
<b>24,6%</b>	20 kV – vznik jedného rotujúceho kónusu, 30 kV – viac kónusov po stranách, 40 kV – stekanie polyméru z tyčinky
<b>19,8%</b>	20 kV – bublanie a vznik kónusov po stranách, 30 kV – viac kónusov po stranách, pri zvýšení napätia sa kónusy zapletú a kus polyméru odletí
<b>16,3%</b>	20 kV – kvapka stiekla, druhý pokus: 20 kV – vznik postranných kónusov, 23 kV – kvapka stiekla
<b>13,6%</b>	20 kV – 2 malé kónusy po stranách, pri zvýšení napätia kvapka stiekla

**Tab.7:** Rôzne koncentrácie roztoku polyméru v THF s 4% obsahom LiCl

<b>Koncentrácia polymérneho roztoku</b>	<b>Chovanie polymérneho roztoku</b>
<b>41,2 %</b>	35 kV – deformácia kvapky, prskanie polyméru
<b>34,4 %</b>	20 kV – deformácia kvapky, niekoľko kónusov
<b>28,2 %</b>	25 kV – vznik niekoľkých hrubých kónusov
<b>22,9 %</b>	25 kV – prskanie polyméru, 35 kV – tenké kónusy po stranách
<b>18,8 %</b>	25 kV – kónusy po stranách, 35 kV – intenzívnejšie zvlákňovanie, zrážanie vlákien vo vzduchu
<b>15,8 %</b>	22 kV – kónusy po stranách, 35 kV – tenké rotujúce kónusy, zrážanie vlákien vo vzduchu
<b>12,9 %</b>	15 kV – kónusy po stranách, 35 kV – tenké rotujúce kónusy,
<b>11,3 %</b>	25 - 40 kV – tenké rotujúce kónusy po stranách
<b>10 %</b>	25 kV – tenké rotujúce kónusy po stranách,
<b>8,8 %</b>	20 kV – tenké rotujúce kónusy po stranách,
<b>7,8 %</b>	25 kV – tenké rotujúce kónusy po stranách,

**Tab.8:** Rôzne koncentrácie roztoku polyméru v THF s 6% obsahom LiCl

<b>Koncentrácia polymérneho roztoku</b>	<b>Chovanie polymérneho roztoku</b>
<b>38,5 %</b>	20 kV – deformácia kvapky, 2 kónusy po stranách, príliš viskózný roztok
<b>31,25 %</b>	20 kV – náznak zvlákňovania, ale príliš viskózný roztok
<b>26 %</b>	15 kV – vznik niekoľkých hrubých kónusov
<b>22 %</b>	20 kV – jemnejšie i hrubšie trysky po stranách
<b>19 %</b>	15 kV – jemné trysky, pri vyššom napätí vznikajú hrubé vlákna
<b>16,4 %</b>	15 kV – jemné trysky, pri vyššom napätí vznikajú hrubé vlákna
<b>14,1 %</b>	20 kV – jemné trysky, pri ďalších pokusoch hrubšie vlákna
<b>12,3 %</b>	príliš nízka viskozita roztoku, kvapka stiekla z tyčinky

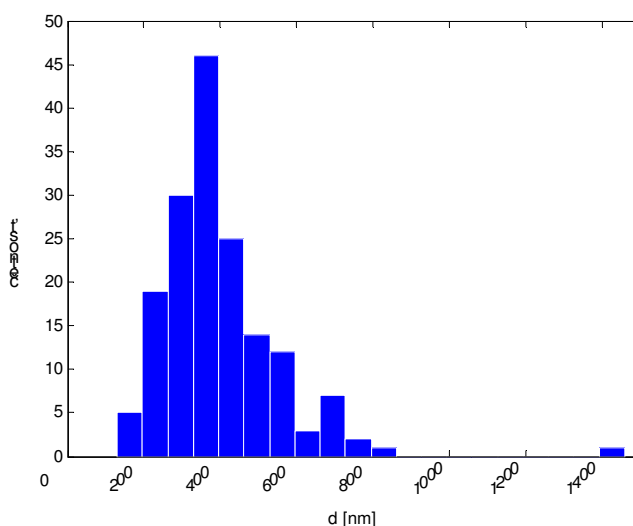
Pre koncentrácie polyméru 7 %; 10 %; 13 % v THF, s obsahom LiCl 3,4 %; 3,2 % a 3 % boli vyhotovené snímky elektrónovým mikroskopom pri zväčšení 5 000 krát a zmerané priemery vlákien pomocou obrazovej analýzy Lucia G (viď. tab. 9).

Z distribúcií priemerov vlákien (viď. graf 6 - 8) vyplýva, že so zvyšujúcim sa obsahom polyméru sa zvyšuje podiel hrubších vlákien.

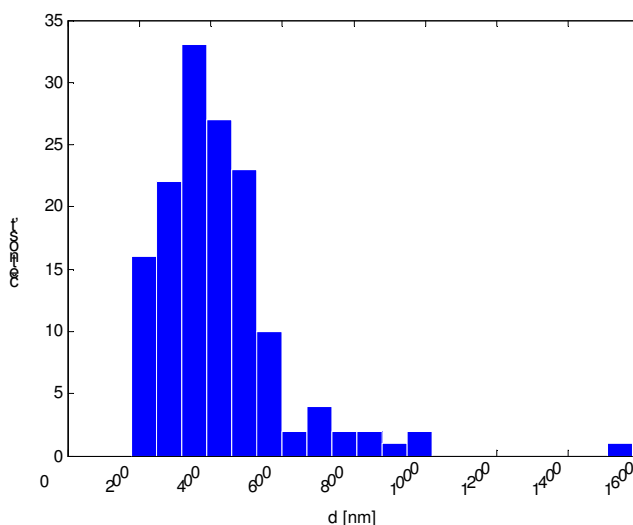
konc. polyméru [%]	obsah soli [%]	počet hodnôt	$\bar{x}$ [nm]	s [nm]	v [%]	min [nm]	max [nm]
7	3,4	155	394,13	128,88	32,7	130	800
10	3,2	145	420	153,37	36,52	180	1010
13	3	163	575,8	344,46	59,82	180	2610

**Tab. 9:** Hodnoty priemerov nanovlákien pre GTP 373

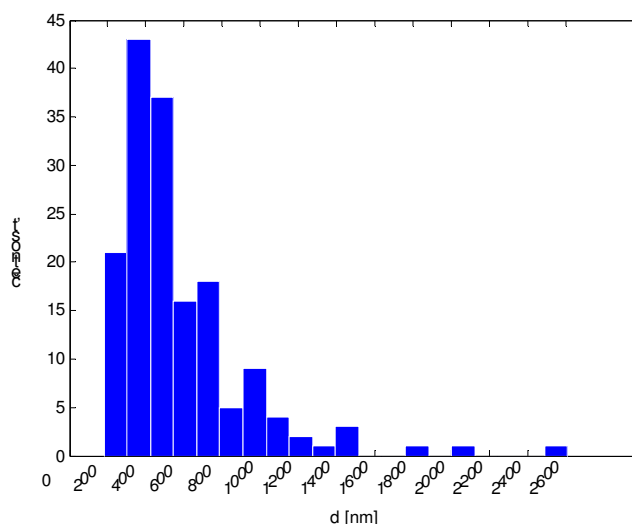
### Distribúcie priemerov vlákien



**Graf 6:** Distribúcia priemerov vlákien polymérneho roztoku o koncentrácii kopolyoméru 7% a obsahu LiCl 3,4 %.



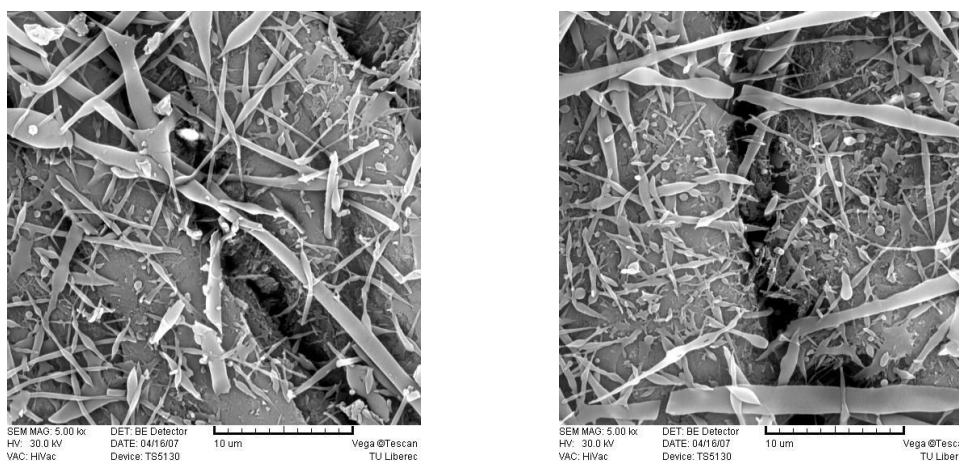
**Graf 7:** Distribúcia priemerov vlákien polymérneho roztoku o koncentracii polyméru 10 % a obsahu LiCl 3,2 %.



**Graf 8:** Distribúcia priemerov vlákien polymérneho roztoku o koncentrácii polyméru 13 % a obsahu LiCl 3 %.

Roztoky GTP 373 s  $M_n = 12\,513$  boli zvlákňované na zdroji záporného el. napätia. Po porovnaní so zdrojom kladného el. napätia bol zistený rozdiel v tvare zvláknenej plochy. U zdroja záporného el. napätia sa zvlákňovanie sústreďovalo do jednej, prípadne dvoch oblastí nanovláken, pričom celý priebeh zvlákňovania bol veľmi pomalý. U zdroja kladného el. napätia mala zvláknená oblasť kružnicový tvar a proces zvlákňovania sa javil rýchlejší. Z tohto dôvodu sa ďalšie experimenty prevádzkali na zdroji kladného el. napätia.

Zvlákňovanie roztoku kopolyméru GTP 394 s  $M_n = 5018$  prebiehalo obdobne ako u GTP 373. Taylorové kužele sa opäť vytvorili po obvodě kvapky, proces bol intenzívnejší než u predchádzajúceho roztoku. Zvláknená bola 15% koncentrácia kopolyméru s obsahom LiCl 2,8 % a 25% koncentrácia s obsahom LiCl 2 %. Analýza vzorkov elektrónovým mikroskopom ukázala, že dané roztoky nie sú schopné vytvoriť nanovláka, vytvorená vrstva mala podobu krátkych vlákien tyčinkovitého tvaru a drobných nevlákňových útvarov (viď. obr. 11).



**Obr. 11:** GTP 394 – 15% koncentrácia, GTP 394 – 25% koncentrácia



### 3.3. Experiment č.2

#### 3.3.1. Použité materiály

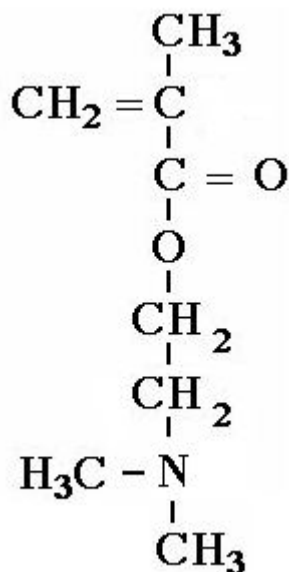
Skúmané boli možnosti zvlákňovania štyroch methakrylových kopolymérov ako roztokov v THF. Ide o náhodný štatistický kopolymér dimethylaminoethyl methakrylátu (DMAEMA) a benzylmethakrylátu (BzMA) ako 50% roztoky v THF. Molekulová hmotnosť všetkých kopolymérov sa pohybuje okolo 12 000, navzájom sa líšia obsahom polyméru DMAEMA (viď tab. 10), ktorý zaisťuje prítomnosť terciálneho amínu. Kopolyméry boli pripravené metódou group transfer polymerácie.

	<b>GTP 390</b> 20 % DMAEMA	<b>GTP 391</b> 10 % DMAEMA	<b>GTP 392</b> 30 % DMAEMA	<b>GTP 393</b> 40 % DMAEMA
<b>THF</b>	48,2 g	49,05 g	48,33 g	49,77 g
<b>BzMA</b>	48,18 g	54,12 g	41,80 g	35,87 g
<b>DMAEMA;</b>	12,04 g	5,95 g	17,82 g	23,91 g
<b>INIC (MTDA)</b>	0,94 g	0,92 g	0,92 g	0,92 g
<b>kat. (1M TBAC)</b>	60 µl	60 µl	60 µl	60 µl

*Tab. 10 : Zloženie roztokov methakrylových kopolymérov GTP 390, GTP 391, GTP 392, GTP 393*

##### 3.3.1.1. Dimethylaminoethyl methakrylát – DMAEMA

Štruktúra:



Vlastnosti [27]:

**molekulová hmotnosť:** 157,2 g/mol

**hustota:** 0,933 g/cm<sup>3</sup>

**index reaktivity:** 1,440 (20°C)

**teplota varu:** + 182°C (1013 mbar)

**teplota tuhnutia:** -30°C

**viskozita:** 1,6 mPa.s (20°C)

**teplota vznietenia:** +74 °C

**rozpustnosť:** rozpustný vo vode

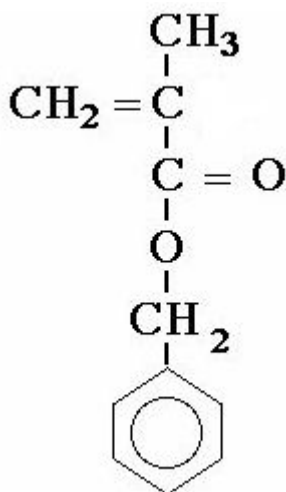
Dimethylaminoethyl methakrylát je pohotovo polymerovateľný monomér, ktorý predstavuje spôsob začlenenia aminoskupiny do polymérnych systémov. Prítomnosť aminoskupiny zaisťuje kationaktívne vlastnosti, ktoré zlepšujú väzbovosť kopolymérov k rôznym materiálom, zvyšujú kompatibilitu k iným polymérom, zlepšujú farbitelnosť a tepelnú stabilitu syntetických vlákien a fotografických emulzií. DMAEMA v latexových emulziách značne zlepšuje súdržnosť výsledného polymérneho filmu k murivu a celulózovým substrátom. Vodorozpustné polyméry a kopolyméry z aminomethakrylátov môžu byť použité ako flokulačné činidlá pre čistenie metalurgických suspenzií a odpadov, ako zložky prípravkov na vlasy, suspenzných prostriedkov, antistatických prostriedkov, umelých hnojív a pojív.

Prípravky obsahujúce kopolyméry dimethylaminoethyl methakrylátu sú užitočné pri príprave náterov rozpustných v kyseline a kyselinou odstrániteľných leštiacich prostriedkov, ktoré sú neodstaniteľné použitím obyčajných saponátov. DMAEMA je aktívny monomér, ktorý môže polymerovať a kopolymerovať v hmote, roztoku, emulzií, suspenzii, a roubovaným procesom [33].

Polymerizácia môže byť iniciovaná pomocou peroxidov, azo-zlúčeninami, iontami ťažkých kovov, terciálnymi amínmi, zlúčeninami síry aj svetlom [27].

### 3.3.1.2. Benzyl methakrylát – BzMA

**Štruktúra:**



**Vlastnosti [27]:**

**molekulová hmotnosť:** 176 g/mol

**hustota:** 1,04 g/cm<sup>3</sup>

**index reaktivity:** 1,513 (20°C)

**teplota varu:** + 232°C (1013 mbar)

**viskozita:** 4 mPa.s (20°C)

**teplota vznietenia:** +107 °C

**rozpustnosť:** nerozpustný vo vode

Používa sa ako základ pre reaktívne adhezivá [27], nátery, textilné prostriedky, mazacie oleje. Polymeruje pôsobením svetla a tepla [34].

### 3.3.1.3. Toluén

Produkt firmy PENTA, Mr = 92,14; obsah min. 99 %; obsah síry - max. 0,0001 %

**synonymá:** methylbenzen, phenylmethan, tolunol, toluol, antisal 1A, methacid

**vzorec:** C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>

**vlastnosti [35]:** aromatický uhl'ovodík

**bod varu:** 111 °C

**teplota topenia:** -93 °C

**rozpustnosť vo vode:** 530 mg.l<sup>-1</sup>

**hustota:** 867 kg/m<sup>3</sup>

**vzhľad:** bezfarebná kvapalina

### 3.3.1.4. Tetraethylamonium bromid

Produkt firmy ALDRICH CHEMIE GmbH, biela pevná kryštalická látka - čistota 98 %

**vzorec:** (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBr

**vlastnosti [36]:**

**molekulová hmotnosť:** 210,16 g.mol<sup>-1</sup>

**hustota:** 1,3970 g/cm<sup>3</sup>

### 3.3.2. Stanovenie vhodnej koncentrácie kopolyméru v THF

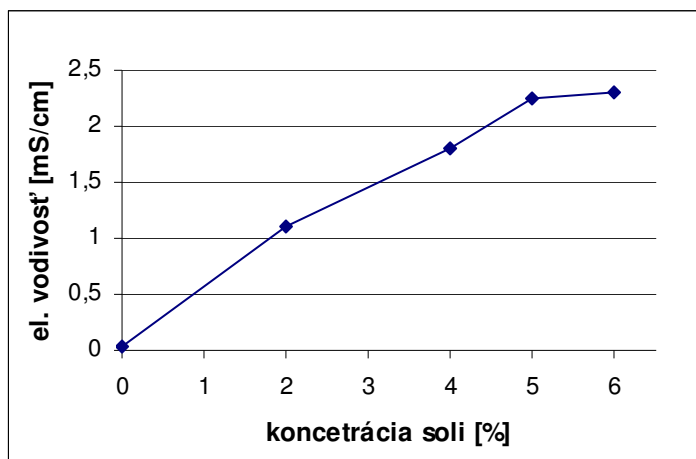
Samotný roztok GTP 390 (50% roztok kopolyméru v THF) nie je možné zvlákniť. Pre zníženie viskozity boli pripravené roztoky o koncentrácii 10 % a 20 % kopolyméru v THF. Pri zvlákňovaní uvedených koncentrácií došlo k vytvoreniu fólie. Postupné zvyšovanie koncentrácie naznačilo, že najvhodnejšia koncentrácia, pri ktorej je možné vytvoriť nanovlákná, je okolo 25 % kopolyméru v THF. Pri uvedenej koncentrácii došlo k vytvoreniu vlákien, avšak iba v priestore priamo nad zvlákňovacím zariadením, v okolitom priestore došlo opäť k vytvoreniu fólie. Z tohto dôvodu je možné usúdiť, že pri zvlákňovaní vyšších koncentrácií neide o proces elektrostatického rozprašovania (viď. kap.2.1.3), ale o značný vplyv rozpúšťadla, ktoré spôsobuje opätovné spojenie nanovláken. Neschopnosť rozpúšťadla odpariť sa môže byť spôsobená vlhkosťou, ako aj vysokým výkonom zvlákňovacej sústavy.

Obdobný postup ako u roztoku kopolyméru GTP 390 bol prevedený aj u ostatných roztokov GTP 391, GTP 392, GTP 393.

Roztok GTP 391 vykazoval výrazne nižšiu viskozitu oproti ostatným trom roztokom. Čo umožnilo zvlákniť vyššiu koncentráciu (34 %) než u GTP 390.

### 3.3.3. Vplyv koncentrácie soli na elektrickú vodivosť

Ako vhodná soľ pre zvýšenie vodivosti roztokov GTP 390, GTP 391, GTP 392 a GTP 393 bol experimentálne určený tetraethylamonium bromid –  $(C_2H_5)_4NBr$  (98%).



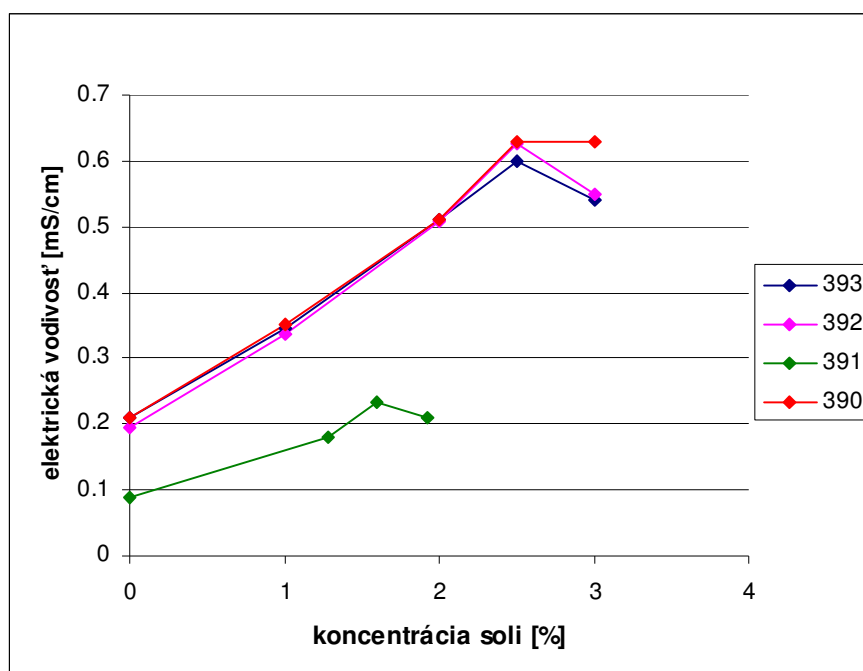
**Graf 9:** Vplyv obsahu tetraethylamonia bromidu v THF na mernú elektrickú vodivosť roztoku, pre objem 10ml roztoku.

Graf 9 a tabuľka 11 zobrazuje zvýšenie mernej elektrickej vodivosti THF s obsahom soli. Vodivosť sa výrazne zvyšuje s koncentráciou soli od 2 do 5 %, pri šiestich percentách došlo k minimálnemu zvýšeniu vodivosti.

Koncentrácia $(C_2H_5)_4NBr$ v THF [%]	Merná elektrická vodivosť [mS/cm]
0	0,03
2	1,11
4	1,8
5	2,25
6	2,3

**Tab.11:** Hodnoty mernej el. vodivosti pre jednotlivé koncentrácie tetraethylamonia bromidu v THF, pre objem 10 ml.

Merná elektrická vodivosť roztokov GTP 390, GTP 391, GTP 392, GTP 393 sa pohybuje pod  $0,15 \mu S/cm$ , merané pre objem 10 ml. Z roztokov GTP 390, GTP 392, GTP 393 boli pripravené 25% koncentrácie kopolyméru v THF s obsahom soli 0 %, 1 %, 2 %, 2,5 %, 3 %. Z roztoku GTP 391 bola pripravená 34% koncentrácia kopolyméru v THF s koncentráciou soli 0; 1,3 %; 1.6 %; 1.9 %. U všetkých uvedených roztokov bola zmeraná merná elektrická el. vodivosť na konduktometre typu OK – 102/1 (firma Radelkis, Budapešť) pre objem 10 ml. Graf 10 a tabuľky 12 a 13 zobrazujú závislosť mernej elektrickej vodivosti roztokov kopolymérov na koncentrácii soli.



**Graf 10:** Vplyv obsahu tetraethylamonium bromidu na mernú el. vodivosť roztokov kopolymérov GTP 390, GTP 391, GTP 392, GTP 393 pre objem 10ml roztoku

Koncentrácia (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBr v roztoku [%]	Merná el. vodivosť [mS/cm] GTP 391
0	0,09
1,28	0,18
1,6	0,23
1,92	0,21

**Tab.12:** Hodnoty mernej el. vodivosti pre jednotlivé koncentrácie tetraethylamonium bromidu v roztoku kopolyméru o koncentrácii 34% v THF (GTP 391)

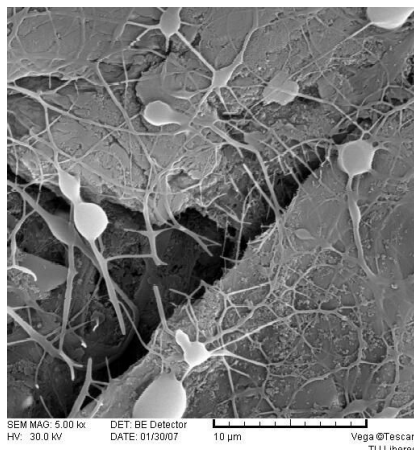
Koncentrácia (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBr v roztoku [%]	Elektrická vodivosť [mS/cm]		
	GTP 390	GTP 392	GTP 393
0	0.21	0.20	0.21
1	0.35	0.34	0.35
2	0.51	0.51	0.51
2.5	0.63	0.63	0.6
3	0.63	0.55	0.54

**Tab.13:** Hodnoty mernej el. vodivosti pre jednotlivé koncentrácie tetraethylamonium bromidu v roztoku kopolyméru o koncentrácii 25% v THF (GTP 390, 392, 393)

### 3.3.4. Elektrostatické zvlákňovanie roztokov

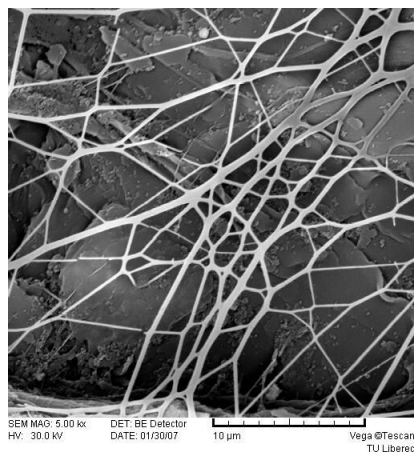
Elektrostatické zvlákňovanie hore uvedených roztokov bolo prevádzané na obdobnom zariadení ako elektrostatické zvlákňovanie v experimente č.1 popísaného v kap 3.2.4. S tým rozdielom, že bol použitý zdroj kladného jednosmerného napätia do 70 kV. Vzdialenosť elektród bola 13 cm a napätie sa pohybovalo od 55 – 60 kV.

Roztoky GTP 392 (30 % DMAEMA) a GTP 393 (40 % DMAEMA) sa nepodarilo spracovať metódou elektrostatického zvlákňovania. Došlo k vytvoreniu Taylorových kužeľov, no emitovanie vlákien bolo skoro minimálne. Na obr. 12 je vidieť náznaky zvlákňovania pre roztok GTP 392 o koncentrácii kopolyméru 25 % s 2,5% koncentráciou soli.

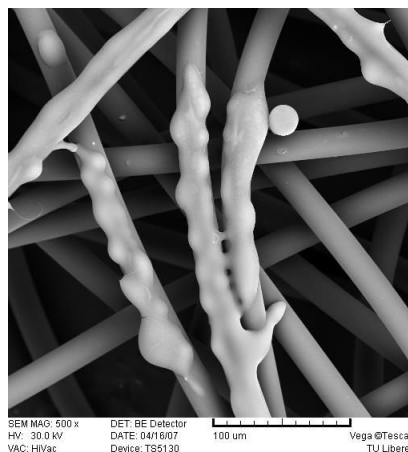


**Obr. 12:** GTP 392- 25 % koncentrácia kopolyméru v THF s obsahom soli 2,5%.

Roztoky GTP 390 a GTP 391 oproti predchádzajúcim dvom roztokom vykazovali väčšiu ochotu k spracovaniu elektrostatickým zvlákňovaním. Ako bolo uvedené v kap. 3.3.2., vhodnou koncentráciou roztoku dochádzalo k vytvoreniu nanovláken, ktoré sa miestne zlievali v celistvú vrstvu. Zvyšovaním elektrickej vodivosti nebolo možné odstrániť tento nežiadúci efekt, preto bolo nutné prispôbiť relatívnu vlhkosť vzduchu na hodnotu okolo 25%. Značné rozdiely boli zaznamenané aj vplyvom podkladovej vrstvy. Z roztoku GTP 390 pri orientačnom zvlákňovaní na čierny papier ( $\phi=26\%$ ) došlo k vytvoreniu nanovláken (viď. obr. 13 a), kým pri zvlákňovaní na netkanú textíliu - spunbond ( $\phi=24\%$ ) došlo k vzniku povlaku, ktorý obaľuje vlákna NT (viď. obr. 13 b).



a)



b)

**Obr. 13:** GTP 390 – 25 % koncentrácia kopolyméru v THF, a) nanovláka na čiernom papieri, b) vznik povlaku na vláknach spunbondu.

V tabuľke 14 sú uvedené hodnoty priemerov vlákien pre roztok GTP 391 o koncentrácii 34 % kopolyméru v THF s rôznym obsahom soli. Roztoky boli zvlákňované na podkladovú textíliu spunbond pri pôsobení relatívnej vlhkosti 23 %.

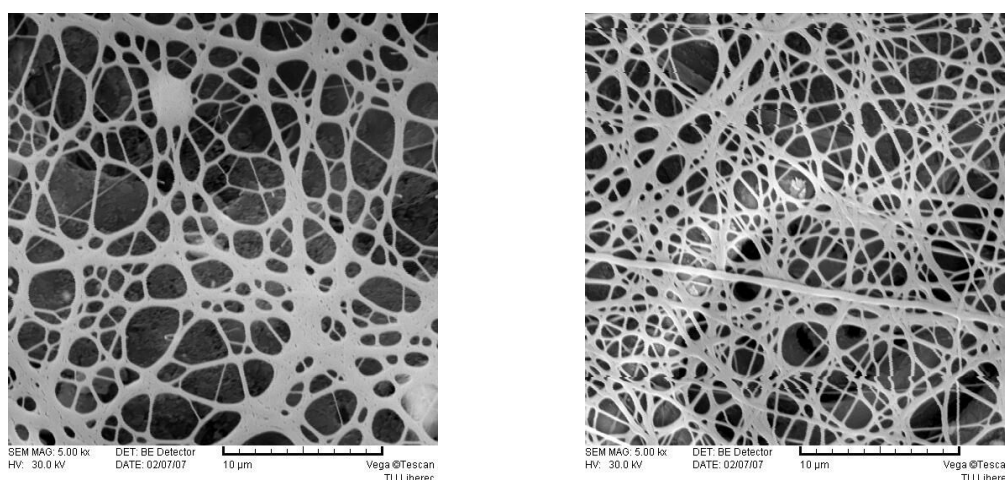
GTP 391 – 34% koncentrácia kopolyméru v THF						
obsah soli [%]	počet hodnôt	$\bar{x}$ [nm]	s [nm]	v [%]	min [nm]	max [nm]
0	161	301,3	231,7	76,91	100	2030
1,3	207	345,3	270,3	78,29	70	2310
1,6	199	312,4	193,1	61,81	100	1430
1,9	151	297,9	259,2	87,01	70	1730

*Tab. 14: Hodnoty priemerov nanovláken pre GTP 391*

### 3.3.5. Výmena rozpúšťadla

#### 3.3.5.1. Náhrada THF toluénom

U roztoku GTP 390 s obsahom 20 % DMAEMA bola uskutočnená postupná výmena THF za toluén. K roztoku o koncentrácii kopolyméru 25 % a koncentrácii tetraethylamonium bromidu 2,5 % bolo pridané množstvo toluénu odpovedajúce 20 % z obsahu THF. Roztok sa priviedol k varu a sledovalo sa odparenie 20 % THF po značku na kádinke. Postupná zmena teploty varu s obsahom toluénu je zaznamenaná v tab. 15. Zvlákňovanie jednotlivých koncentrácií ukázalo, že už 20 % obsahu toluénu spôsobilo, že nedošlo k vytvoreniu fólie, ktorá by bola jasne viditeľná, pričom vlhkosť vzduchu bola 36 %. Po zvláknení bol viditeľný rozdiel medzi koncentraciami toluénu 20 %, 40 % a koncentraciami 60 % a 80 %. Tento rozdiel vyplýva aj zo snímkov (zvlákňované na papier), kde je viditeľné, že pri nižšom obsahu toluénu sú vlákna viac zliate ako pri vyššom obsahu toluénu (viď. obr. 14).



*Obr.14: Vlákna roztoku kopolyméru GTP 390 (obsah soli 2,5 %) pri nahradení 40 % a 80 % THF toluénom, zvlákňované na papier, zväčšenie 5000 krát.*

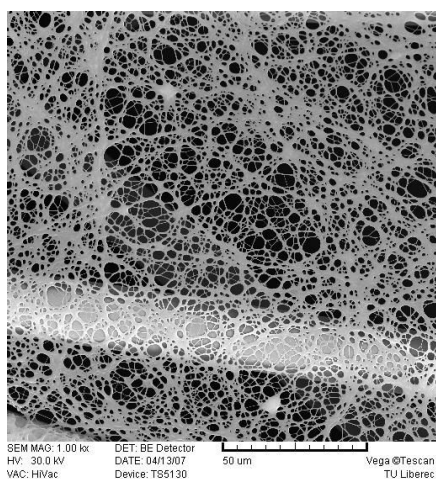
koncentrácia toluénu	teplota varu [°C]	maximálna teplota [°C]
20% toluénu	70	85
40% toluénu	70	95
60% toluénu	80	110
80% toluénu	99	116

**Tab. 15:** Zmena teplôt pri postupnom nahradzovaní THF vodou

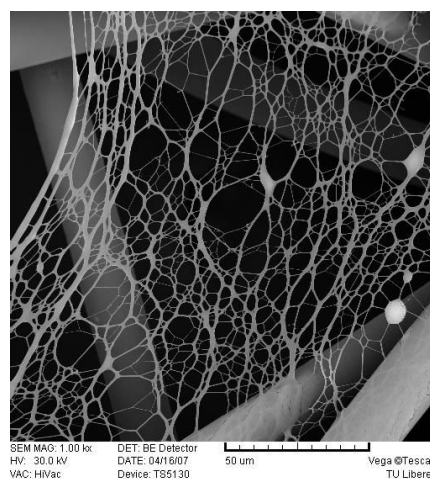
Zvlákňovanie roztoku GTP 390 s obsahom toluénu 80 % na podklad tvorený spunbondom (viď obr. 15 a ) poukazuje na vyššiu tendenciu vlákien zlievať sa, čo sa nepodarilo dostatočne odstrániť ani pôsobením relatívnej vlhkosti 23 %. Miestami, kde nedošlo k splynutiu, zvláknená plocha nemá podobu rovných vlákien (viď. obr. 15 b).

Náhrada THF za toluén bola uskutočnená aj pre roztok GTP 391 – koncentrácia polyméru 34 %, v jednom prípade bez prítomnosti soli a v druhom s obsahom soli 1,6 %. Pre roztok bez obsahu soli bola náhrada THF prevedená postupne z 40 % a z 80 %. U roztoku s obsahom soli bola náhrada THF prevedená jednorázovo z 80 %. Na rozdiel od výmeny rozpúšťadla pre roztok GTP 390, ktorý nadobudol tmavozhltú farbu, tieto roztoky farbu nezmenili. U všetkých roztokov sa mierne zvýšila viskozita.

Obe roztoky pri zvlákňovaní vykazovali podobný priebeh, na okraji kvapky sa vytvorili kónusy a priebeh zvlákňovania bol intenzívnejší ako pre roztoky bez prítomnosti toluénu. Pôsobením vlhkosti 23 % bolo možné odstrániť miestne zlievanie vlákien, priemery vlákien sú uvedené v tab. 16. Roztok GTP 391 (1,6 % soli) bol podrobený zvlákňovaniu na kontinuálnom zariadení (viď. kap.2.1.1.), kde došlo k zvlákňovaniu z bočných hrán valčeka (viď. obr. 16).



a)  $\varphi = 30 \%$



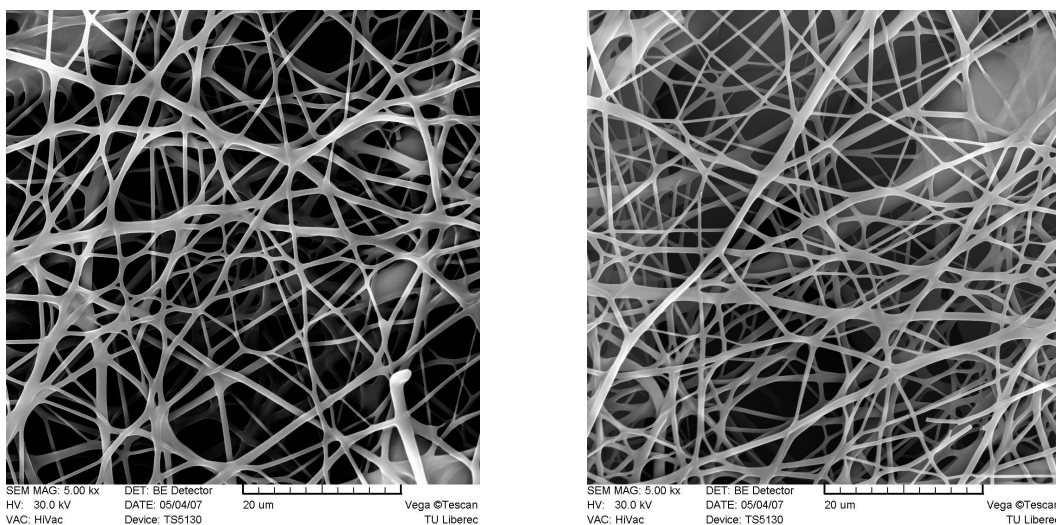
b)  $\varphi = 23 \%$

**Obr. 15:** Vlákna roztoku kopolyméru GTP 390 (obsah soli 2,5 %) pri nahradení 80 % THF toluénom, zvlákňované na spunbond, zväčšenie 1000 krát.



GTP 391 – zvlákňované na papier						
obsah soli [%]	počet hodnôt	$\bar{x}$ [nm]	s [nm]	v [%]	min [nm]	max [nm]
0	124	360	135,6	37,81	150	1114
1,6	129	310	91,4	29,07	140	690
GTP 391 – zvlákňované na spunbond						
1,6	124	380	128,1	33,90	150	850
GTP 391 – zvlákňované z hrán válčeka na spunbond						
1,6	131	380	168,1	44,39	120	1123

**Tab. 16:** Hodnoty priemerov nanovláken pre GTP 391 (80 % toluénu)



**Obr. 16:** Vlákna roztoku GTP 391 (obsah soli 1,6 %) s obsahom 80 % toluénu, zvláknené z bočných hrán valčeka pri relatívnej vlhkosti 23 %, zväčšenie 5000 krát.

### 3.3.5.2. Náhrada THF vodou

U GTP 394 s najvyšším obsahom terciálneho amínu (40 % DMAEMA) po neutralizácii kyselinou octovou bol THF nahradený vodou.

Príprava roztoku:

112 g roztoku kopolyméru GTP 393 obsahuje 23,91 g polyméru DMAEMA. Molárna hmotnosť štruktúrnej jednotky DMAEMA je 157 g/mol, tak 23,91 g DMAEMA predstavuje 0,152 mol. Molárna hmotnosť kyseliny octovej je 60 g/mol, k neutralizácii 0,152 mol DMAEMA (terciálneho amínu) je potrebné 9,12 g kyseliny octovej.

Zloženie roztoku: 10 g kopolyméru GTP 393

0,81 g kyseliny octovej (cca.1 ml) - neutralizácia terciálneho amínu

4,5 g THF – pre 30% koncentráciu kopolyméru v THF

Rovnako ako pre GTP 390, aj v tomto prípade bola výmena rozpúšťadla uskutočňovaná postupne po 20% a roztok priebežne zvlákňovaný. Zmena teploty varu v závislosti na zvyšujúcom sa obsahu vody je zobrazená v tab. 17. Roztoky s obsahom 20 %, 40 % a 60 % vody nebolo možné zvlákniť, došlo k zdeformovaniu kvapky, bez náznaku zvlákňovania. Pri obsahu vody 80 % a 100 % nastalo prudké zvýšenie viskozity, po ochladení polymér pripomínal vysoko viskózný gel. Z tohto dôvodu bol THF nahradený vodou len z 50 % pre dosiahnutie vhodnej viskozity roztoku. K zvýšeniu elektrickej vodivosti roztoku bol v jednom prípade postupne pridávaný THF s obsahom 5 % tetraethylamonium bromidu (el. vodivosť 2,25 mS/cm, merané pre objem 10 ml), v druhom prípade voda s obsahom 5 % NaCl (el. vodivosť 38 mS/cm, pre objem 10 ml). Postupným pridávaním vody s 5 % NaCl došlo k vytvoreniu kónusov po obvode kvapky, avšak bez následného zvlákňovania, dochádzalo len k prskaniu roztoku. Nedošlo k žiadnej výraznej zmene viskozity, pri koncentrácii 1,4 % NaCl v roztoku kopolyméru došlo k zrazeniu roztoku. Pri pridávaní THF s 5 % tetraethylamonium bromidu nastalo veľmi rýchle zníženie viskozity, priebeh zvlákňovania bol obdobný ako v predchádzajúcom prípade.

<b>koncentrácia vody</b>	<b>teplota varu [°C]</b>	<b>maximálna teplota [°C]</b>
20% vody	39	65
40% vody	40	69
60% vody	42	72
80% vody	45	78
100% vody	47	88

**Tab.17:** Zmena teplôt pri postupnom nahradzovaní THF vodou

### 3.4. Diskusia výsledkov

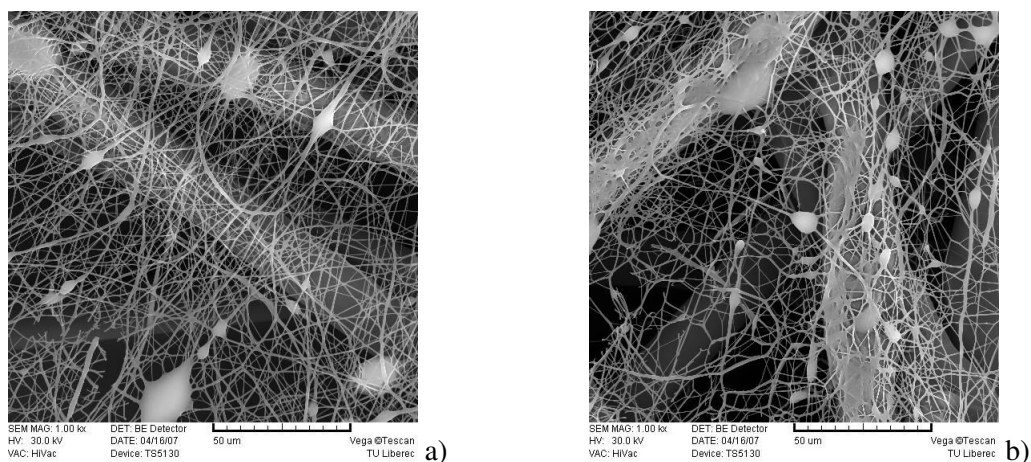
Cieľom tejto diplomovej práce bolo vyrobiť nanovlákná z akrylátových kopolymérov. K dispozícii boli 2 skupiny kopolymérov, jedna s obsahom epoxidových skupín o rôznych molekulových hmotnostiach (GTP 373 a GTP 394) a druhá s rôznym obsahom terciálneho amínu (GTP 390, GTP 391, GTP 392, GTP 393).

U prvej skupiny polymérov bol k zvýšeniu vodivosti použitý roztok chloridu lítneho v THF. Z roztoku GTP 373 s molekulovou hmotnosťou 12 513 sa podarilo zvlákniť koncentrácie okolo 10 % s obsahom LiCl okolo 3 % a zmerané priemery vlákien naznačujú, že s vyšším obsahom polyméru sa zvyšuje podiel hrubších vlákien. Celkový priebeh zvlákňovania bol však veľmi nerovnomerný. Z roztoku GTP 394 s molekulovou hmotnosťou 5 180 sa nepodarilo vyrobiť nanovlákná, aj keď roztok sa pri zvlákňovaní správal ochotnejšie oproti roztoku GTP 373. Vzniknutá vrstva bola tvorená prevažne krátkymi tyčinkovitými vláknami, čo by bolo možné vysvetliť tým, že ide o príliš nízku molekulovú hmotnosť a polymérny prúd by sa pôsobením Rayleighovej nestability (viď. [1]) rozbil do kvapiek, ale skôr ako k tomuto javu dôjde, prchavé rozpúšťadlo sa odparí.

V druhej skupine roztokov kopolymérov, ktoré sa líšia podielom polyméru DMAEMA, boli zaznamenané výrazné rozdiely pri spracovaní elektrostatickým zvlákňovaním. Roztoky GTP 390 a GTP 391 (obsah DMAEMA 20 % a 10 % ) sa javili ako ľahšie spracovateľné technológiou elektrostatického zvlákňovania oproti roztokom GTP 392 a GTP 393 (obsah DMAEMA 30 % a 40 %).

Roztoky GTP 390 o koncentrácii 25 % a GTP 391 o koncentrácii 34 % vytvorili nanovlákná v oblasti priamo nad kvapkou, v okolitom prostredí došlo k vytvoreniu spojitých oblastí - fólie. Čo nasvedčuje tomu, že výkon zvlákňovacej sústavy je veľmi vysoký, tak dochádza k zlianiu vlákien, pretože rozpúšťadlo sa nestihne odpariť. V priestore nad kvapkou je dosiahnutý nižší výkon, keďže kvapka zvlákňuje nerovnomerne, preto ak sa roztok dostane do tejto oblasti dôjde k vytvoreniu nanovláken. Odstrániť tento efekt vplyvom soli (tertraethylamonium bromidu) sa nepodarilo, z tohto dôvodu bolo nutné prispôbiť relatívnu vlhkosť vzduchu. Najlepších výsledkov bolo dosiahnuté pre roztok GTP 391 pri zvlákňovaní roztoku o koncentrácii 34 % kopolyméru v THF bez prítomnosti soli pri vlhkosti 24 %. Roztoky s obsahom soli aj napriek pôsobeniu danej vlhkosti vykazovali výrazne väčšiu tendenciu k zlianiu vlákien (viď. obr. 17 b) oproti roztoku bez obsahu soli (viď. obr. 17 a).

Aj keď priebeh zvlákňovania roztoku GTP 390 bol rovnaký ako u GTP 391, rozdiel bol zaznamenaný vplyvom podkladového materiálu. Pri orientačnom zvlákňovaní na čierny papier ( $\varphi=26\%$ ) obe roztoky vytvorili nanovlákná. Pri zvlákňovaní na spunbond v prípade roztoku GTP 390 ( $\varphi=24\%$ ) došlo k vytvoreniu spojitých vrstvy, ktorá obaluje vlákna spunbondu.

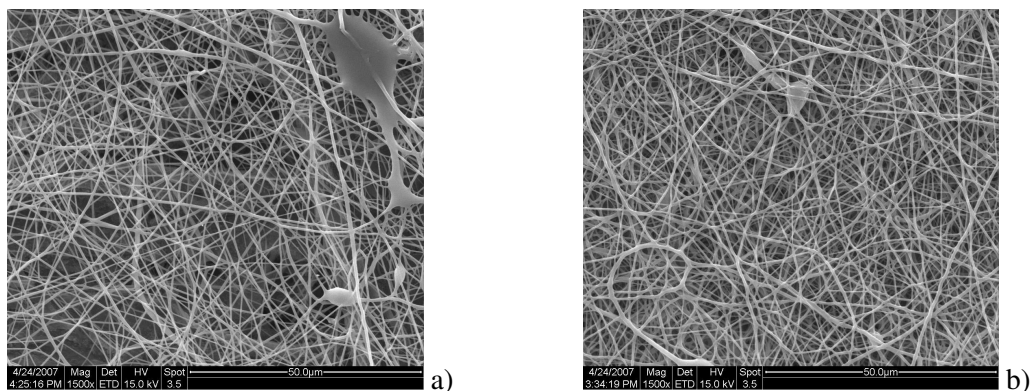


**Obr. 17:** Snímky nanovláken GTP 391 (34% koncentrácia kopolyméru v THF) pri zväčšení 1000 krát, a) bez obsahu soli (2), b) s obsahom soli 1,6 %

Skutočnosť, že tesne po zvláknení bola na spunbonde viditeľná biela oblasť, ktorá po dvoch hodinách zpriehľadnela naznačuje, že mohlo dôjsť k dodatočnému splynutiu vlákien pôsobením vlhkosti, alebo zbytkového rozpúšťadla. Táto teória je však obtiažne experimentálne dokázateľná.

Pre roztok GTP 390 a GTP 391 bola prevedená náhrada THF toluénom. Najlepších výsledkov dosiahol roztok GTP 391 o koncentrácii 25% v jednom prípade bez prítomnosti soli (viď obr. 18 a) a v druhom s obsahom soli 1,6 % (viď obr. 18 b). V tomto prípade boli výsledky veľmi podobné, o niečo lepší sa javil roztok s obsahom soli. Prítomnosť toluénu výrazne prispela k potlačeniu tendencie vlákien zlievať sa už pri vlhkosti 30 %. Zvlákňovaním pri vlhkosti 23 % bolo dosiahnuté intenzívne zvlákňovanie z okrajov tyčky, bez náznaku zlievania vlákien. Pri zvlákňovaní z kontinuálneho zariadenia (viď. kap. 2.1.1.) došlo k zvlákňovaniu z hrán valčeka.

V prípade roztoku GTP 393 pre koncentráciu 30 %, nahradením THF z 50 % vodou sa nepodarilo priaznivo ovplyvniť priebeh zvlákňovania. Roztok nebolo možné zvlákniť ani s prítomnosťou NaCl alebo tetraethylamonium bromidu.



**Obr. 18:** Snímky nanovláken GTP 391 (34% koncentrácia kopolyméru v zmesi 20 % THF a 80 % toluénu) pri zväčšení 1500 krát, a) bez obsahu soli, b) s obsahom soli 1,6 %

## 4. Záver

V tejto diplomovej práci boli skúmané možnosti elektrostatického zvlákňovania akrylátových kopolymérov. Z uskutočnených experimentov vyplýva, že akrylové kopolyméry glycidyl methakrylátu (GMA) a isobutyl methakrylátu (i-BMA) sú obtiažnejšie zvlákňiteľné ako kopolyméry dimethylaminoethyl methakrylátu (DMAEMA) a benzyl methakrylátu (BzMA). Najlepšie sa však podarilo zvlákniť roztok s najnižším obsahom polyméru DMAEMA – 10 %. So stupňujúcim sa obsahom polyméru DMAEMA sa miera schopnosti spracovať polymér elektrostatickým zvlákňovaním znižovala.

Vplyv soli na priebeh elektrostatického zvlákňovania možno zhodnotiť ako kladný pre prípad akrylových kopolymérov i-BMA a GMA. Bez prítomnosti soli nie je možné tieto kopolyméry zvlákniť, avšak ani v prítomnosti soli nebolo možné dosiahnuť rovnomernú vrstvu vlákien.

Na zvlákňovanie kopolyméru DMAEMA a BzMA má veľký vplyv relatívna vlhkosť vzduchu. Roztok kopolyméru s 10% obsahom polyméru DMAEMA bolo možné zvlákniť z hrán tyčky pri koncentrácii 34 % bez prítomnosti soli pri znížení relatívnej vlhkosti na 26%. Pôsobenie soli sa v tomto prípade ukázalo ako nežiadúce.

Pozitívne výsledky boli zaznamenané nahradením THF toluénom v prípade roztoku kopolyméru s 10% obsahom polyméru DMAEMA. Dosiahlo sa intenzívneho zvlákňovania, či už z obvodovej hrany tyčky, alebo bočných hrán valčeka.

Táto skutočnosť upozorňuje na to, že v súčasnosti nevieme ako u akrylátových kopolymérov dosiahnuť rovnomerného zvlákňovania z hladkého povrchu valčeka. No dané výsledky naznačujú možnosť zaoberať sa aplikovaním týchto materiálov na zvlákňovacie zariadenie, ktoré by mohlo využiť ich schopnosť zvlákňovania z hrany, ako napríklad vhodne upravený povrch valčeka a pod.

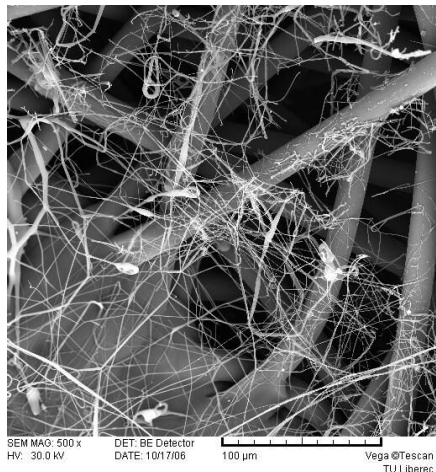
## 5. Literatúra

- [1] Růžičková, J.: Elektrostatické zvlákňování nanovláken, TUL 2004
- [2] <http://www.che.vt.edu/Wilkes/electrospinning/electrospinning.html>
- [3] Huang, Z.M.- Zhang, Y.Z.- Kotaki, M. - Ramakrishna S.: A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Composites Science and Technology*, Volume 63, Issue 15, 2003
- [4] Vollmert, B.: Základy makromolekulární chemie, Praha 1970
- [5] Kálal, J. Mleziva, J.: Základy makromolekulární chemie, SNTL, Praha 1986
- [6] [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/hesla/dynamicka\\_viskozita.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/dynamicka_viskozita.html)
- [7] Jamrich, M., Pikler, A., Diačik, I.: Fyzika vlákien. 1. vyd. Bratislava: Alfa, vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry, 1987.
- [8] [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/hesla/nenewtonska\\_tekutina.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/nenewtonska_tekutina.html)
- [9] <http://www.fbmi.cvut.cz/f/courses/mereni-vodivosti-vodnych-roztoku/454.pdf>
- [10] Kabeš, K.: Přístroje pro měření elektrolytické vodivosti, Automatizace, 3/2005
- [11] <http://www.sweb.cz/puntik/elekt.html>
- [12] Mleziva, J.: Polymery struktura vlastnosti a použití, Sobotáles, Praha 1993
- [13] Krčma, R.: Teorie netkaných textilií, Vysoká škola strojní a textilní v Liberci, 1986
- [14] <http://www.zahradaweb.cz/projekt/clanek.asp?pid=2&cid=1241>
- [15] <http://www.scienceblog.com/community/older/2000/D/200003593.html>
- [16] M. Dittgen, M. Durrani and K. Lehmann, Acrylic polymers. A review of pharmaceutical applications, *S.T.P. Pharma Sci.* 7 (1997).
- [17] [http://www.sweb.cz/ocniordinace/kontaktني\\_cocky.html](http://www.sweb.cz/ocniordinace/kontaktني_cocky.html)
- [18] [http://www.mnof.cz/oddeleni/ocni/katarakta\\_glaukom.php](http://www.mnof.cz/oddeleni/ocni/katarakta_glaukom.php)
- [19] Mark, Herman F.; Gaylord, Norman G.; Bikales, Norman G.: Encyklopedia of polymer science and technology, Volume 1, by John Wiley a Sons, New York 1964
- [20] <http://www.mvcr.cz/casopisy/150hori/1999/0899/poznatky.html>

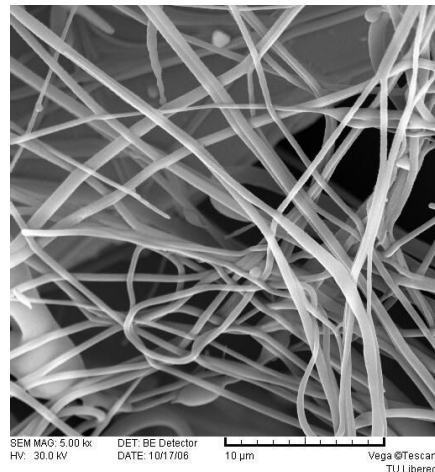
- [21] Jirsak, O., Kalinova K.: Netkané textilie, TUL 2003
- [22] <http://www.cchlp.sk/pages/public/o79-06-1.pdf>
- [23] Webster, W. Owen: The Discovery and Commercialization of Group Transfer Polymerization, Roy & Diana Vagelos Laboratories, Department of Chemistry, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania 19104-6323, 2000
- [24] Elias, Heorg-Hans: Macromolecules, Volume 1: Chemical Structures and Synthes, Wiley-VCH 2005
- [25] <http://www.chemblink.com/products/106-91-2.htm>
- [26] [http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh\\_04ef/09002f13804efdce.pdf?filepath=epoxy/pdfs/noreg/296-01330.pdf&fromPage=GetDoc](http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_04ef/09002f13804efdce.pdf?filepath=epoxy/pdfs/noreg/296-01330.pdf&fromPage=GetDoc)
- [27] <http://www.methacrylates.de/methacrylates/de/>
- [28] <http://www.arkema-inc.com/plants/canada/msds/AC54105.pdf>
- [29] <http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/TE/tetrahydrofuran.html>
- [30] <http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Li/C11Li1-7447418.html>
- [31] <http://www.mzd.cz/data/c764/lib/ajazg.htm>
- [32] [http://www.env.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/D41EB2048E741194C1256E860037DEFD/\\$file/OL-vyhl.c.222\\_2004-20041116.doc](http://www.env.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/D41EB2048E741194C1256E860037DEFD/$file/OL-vyhl.c.222_2004-20041116.doc)
- [33] <http://www.polysciences.com/shop/assets/datasheets/213.pdf>
- [34] <http://www.chemicaland21.com/industrialchem/functional%20Monomer/BENZYL%20METHACRYLATE.htm>
- [35] <http://www.irz.cz/repository/latky/toluen.pdf>
- [36] [http://www.eurochem.cz/cindex/c\\_295000.htm](http://www.eurochem.cz/cindex/c_295000.htm)

## 6. Príloha

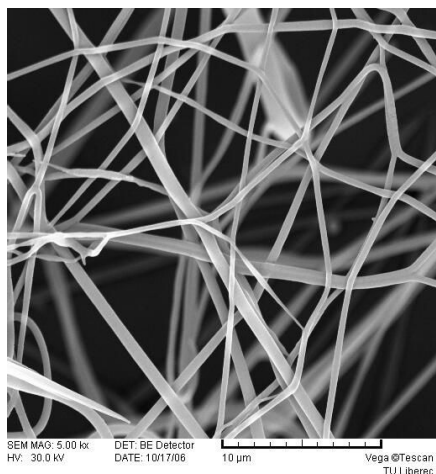
### Príloha č.1 –snímky vlákien



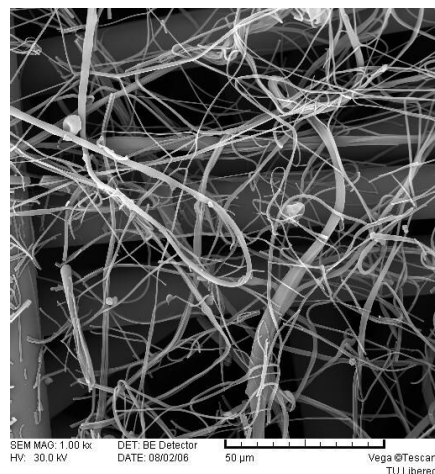
GTP 373, 7% koncentrácia kopolyméru  
v THF, obsah soli 3,4 %, podklad - spunbond,  
 $\phi=32\%$ , zväčšenie 500 krát



GTP 373, 7% koncentrácia kopolyméru  
v THF, obsah soli 3,4 %, podklad - spunbond,  
 $\phi=32\%$ , zväčšenie 5000 krát

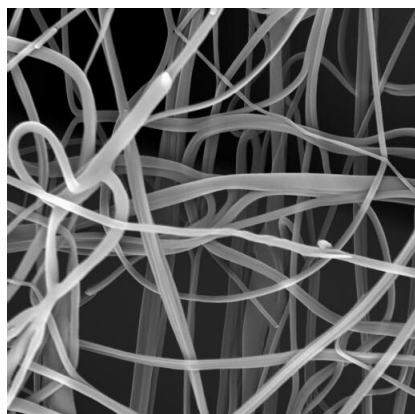


GTP 373, 7% koncentrácia kopolyméru  
v THF, obsah soli 3,4 %, podklad - spunbond,  
 $\phi=32\%$ , zväčšenie 5000 krát

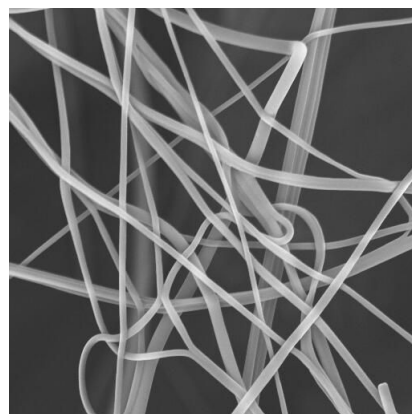


GTP 373, 10% koncentrácia kopolyméru  
v THF, obsah soli 3,2 %, podklad - spunbond,  
 $\phi=32\%$ , zväčšenie 1000 krát

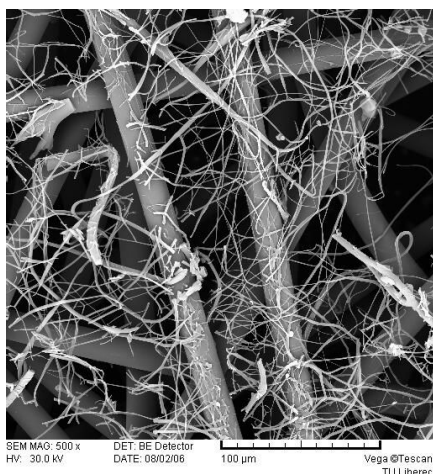




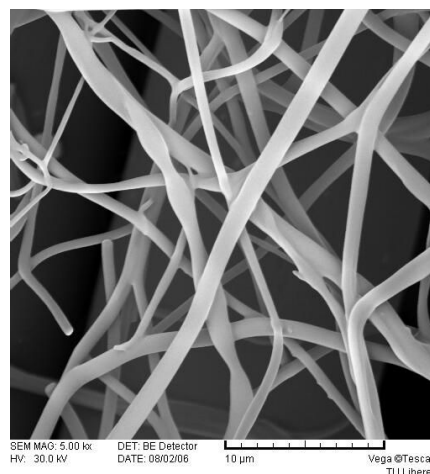
GTP 373, 10% koncentrácia kopolyméru  
v THF, obsah soli 3,2 %, podklad - spunbond,  
 $\phi=32\%$ , zväčšenie 5000 krát



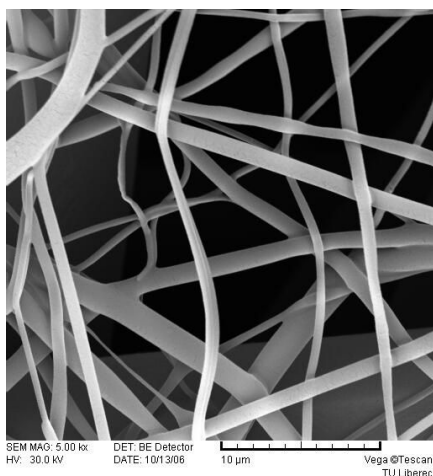
GTP 373, 10% koncentrácia kopolyméru  
v THF, obsah soli 3,2 %, podklad - spunbond,  
 $\phi=32\%$ , zväčšenie 5000 krát



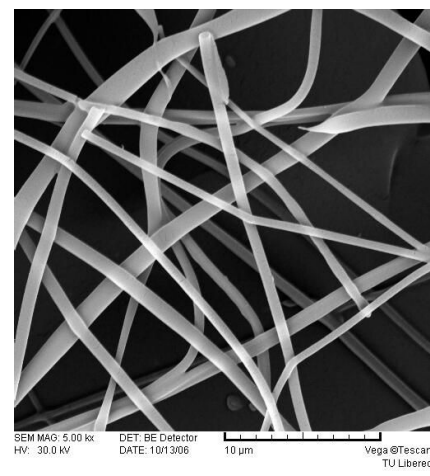
GTP 373, 13% koncentrácia kopolyméru  
v THF, obsah soli 3 %, podklad - spunbond,  
 $\phi=32\%$ , zväčšenie 500 krát



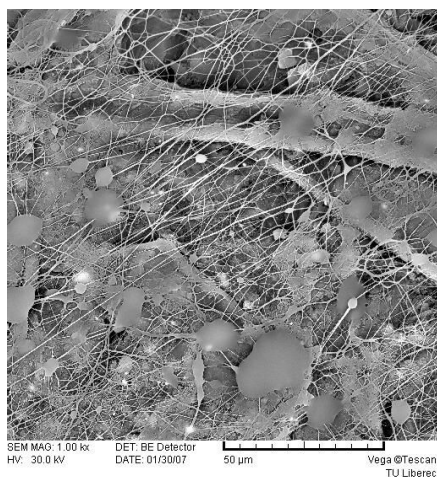
GTP 373, 13% koncentrácia kopolyméru  
v THF, obsah soli 3 %, podklad - spunbond,  
 $\phi=32\%$ , zväčšenie 5000 krát



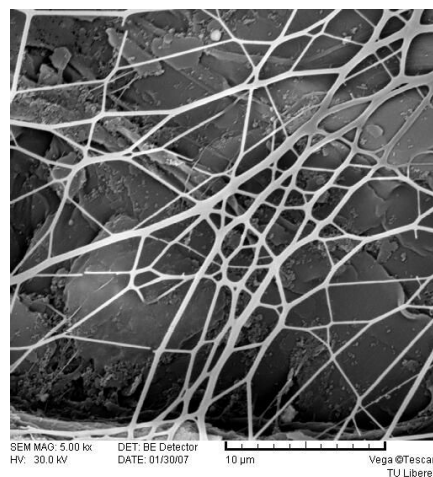
GTP 373, 13% koncentrácia kopolyméru  
v THF, obsah soli 3 %, podklad - spunbond,  
 $\phi=32\%$ , zväčšenie 5000 krát



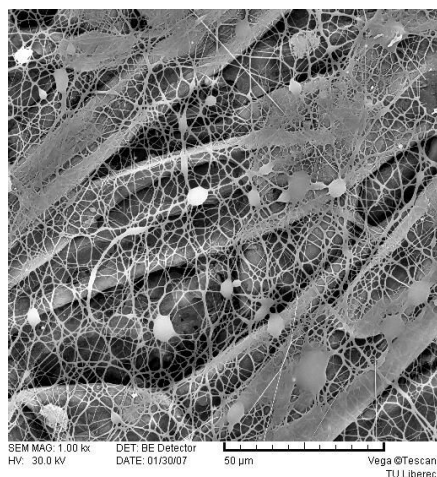
GTP 373, 13% koncentrácia kopolyméru  
v THF, obsah soli 3 %, podklad - spunbond,  
 $\phi=32\%$ , zväčšenie 5000 krát



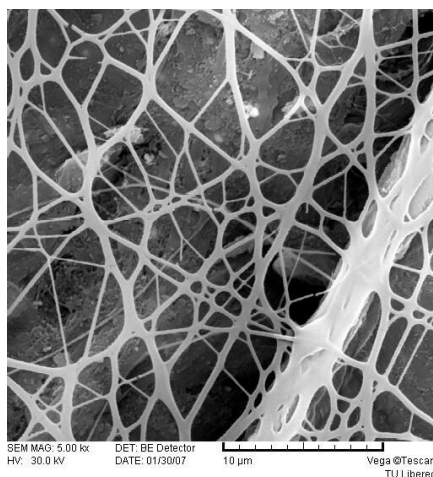
GTP 390, 25% koncentrácia kopolyméru  
v THF, bez obsahu soli, podklad - papier,  
 $\phi=26\%$ , zväčšenie 1000 krát



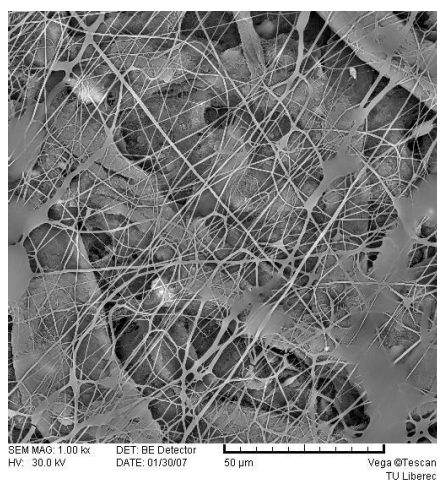
GTP 390, 25% koncentrácia kopolyméru  
v THF, bez obsahu soli, podklad - papier,  
 $\phi=26\%$ , zväčšenie 5000 krát



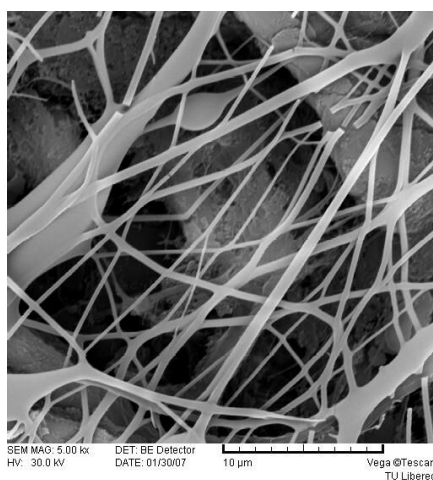
GTP 390, 25% koncentrácia kopolyméru  
v THF, obsah soli 2,5 %, podklad -papier,  
 $\phi=26\%$ , zväčšenie 1000 krát



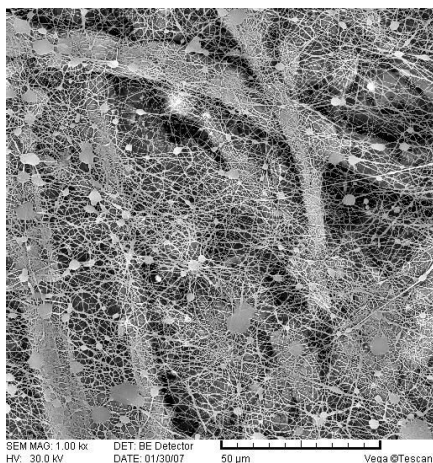
GTP 390, 25% koncentrácia kopolyméru  
v THF, obsah soli 2,5 %, podklad - papier,  
 $\phi=26\%$ , zväčšenie 5000 krát



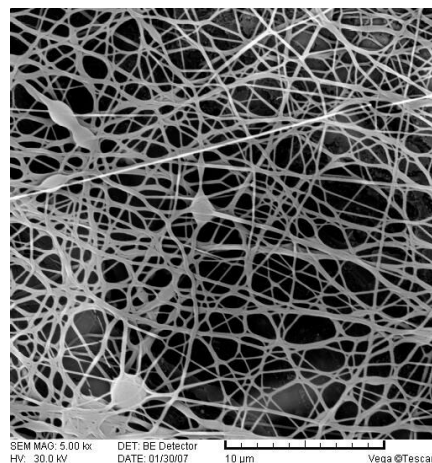
GTP 391, 34% koncentrácia kopolyméru  
v THF, bez obsahu soli, podklad -papier,  
 $\phi=26\%$ , zväčšenie 1000 krát



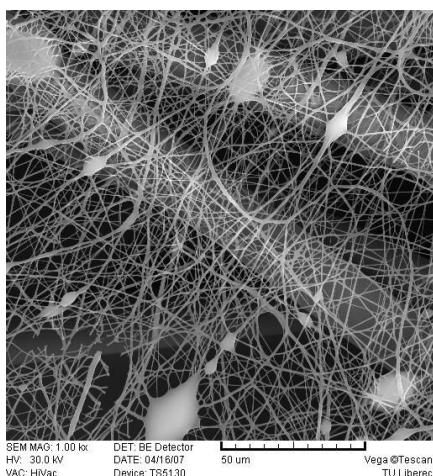
GTP 391, 34% koncentrácia kopolyméru  
v THF, bez obsahu soli, podklad - papier,  
 $\phi=26\%$ , zväčšenie 5000 krát



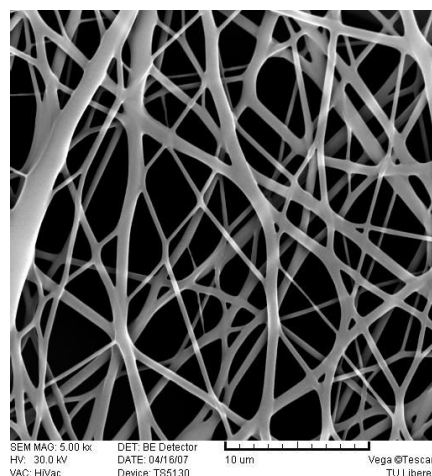
GTP 391, 34% koncentrácia kopolyméru v THF, obsah soli 1,6 %, podklad -papier,  $\phi=26\%$ , zväčšenie 1000 krát



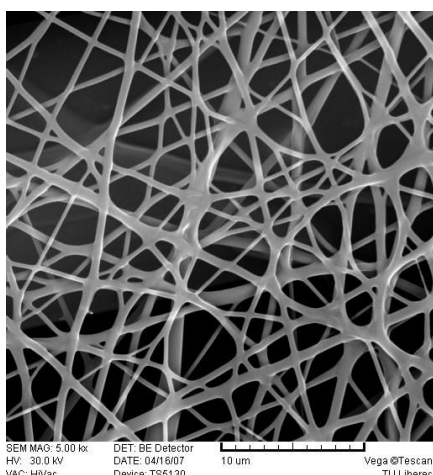
GTP 391, 34% koncentrácia kopolyméru v THF, obsah soli 1,6 %, podklad - papier,  $\phi=26\%$ , zväčšenie 5000 krát



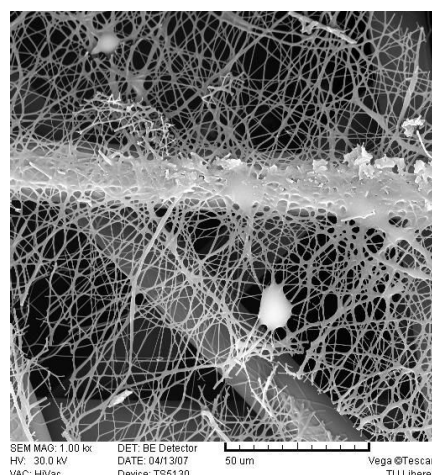
GTP 391, 34% koncentrácia kopolyméru v THF, bez obsahu soli, podklad - spunbond,  $\phi=24\%$ , zväčšenie 1000 krát



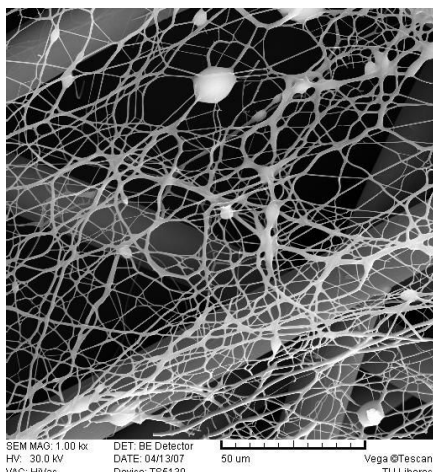
GTP 391, 34% koncentrácia kopolyméru v THF, bez obsahu soli, podklad - spunbond,  $\phi=24\%$ , zväčšenie 5000 krát



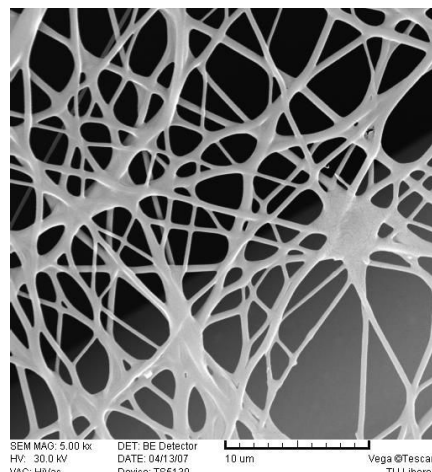
GTP 391, 34% koncentrácia kopolyméru v THF, bez obsahu soli, podklad - spunbond,  $\phi=24\%$ , zväčšenie 5000 krát



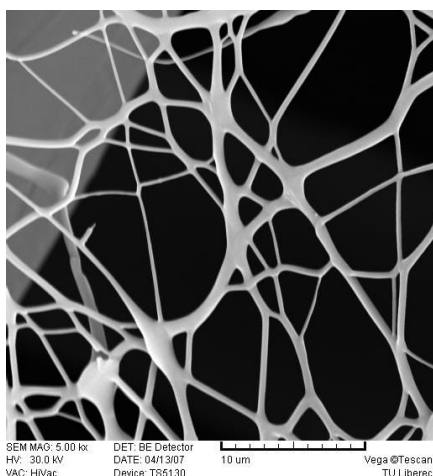
GTP 391, 34% koncentrácia kopolyméru v THF, obsah soli 1,3 %, podklad - spunbond,  $\phi=24\%$ , zväčšenie 1000 krát



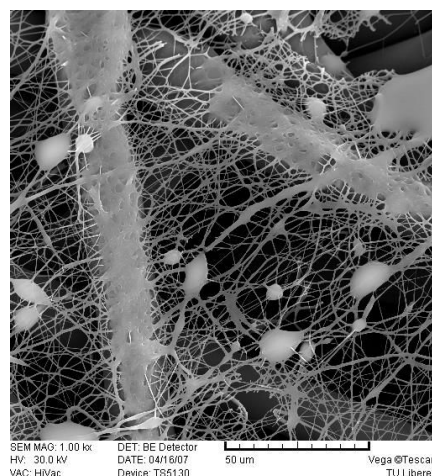
GTP 391, 34% koncentrácia kopolyméru v THF, obsah soli 1,3 %, podklad - spunbond,  $\phi=24\%$ , zväčšenie 1000 krát



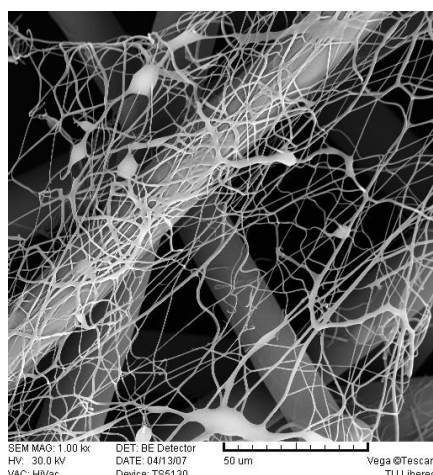
GTP 391, 34% koncentrácia kopolyméru v THF, obsah soli 1,3 %, podklad - spunbond,  $\phi=24\%$ , zväčšenie 5000 krát



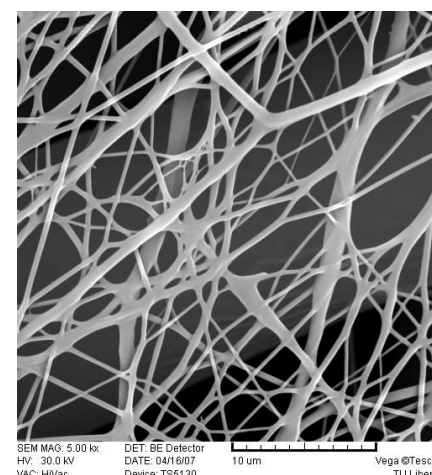
GTP 391, 34% koncentrácia kopolyméru v THF, obsah soli 1,3 %, podklad - spunbond,  $\phi=24\%$ , zväčšenie 5000 krát



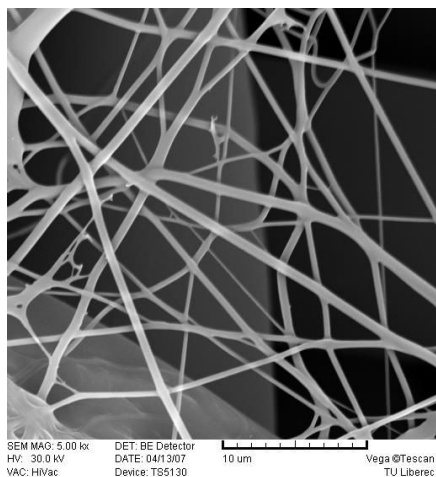
GTP 391, 34% koncentrácia kopolyméru v THF, obsah soli 1,6 %, podklad - spunbond,  $\phi=24\%$ , zväčšenie 1000 krát



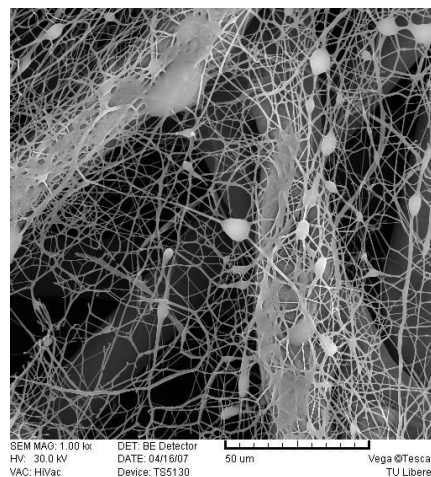
GTP 391, 34% koncentrácia kopolyméru v THF, obsah soli 1,6 %, podklad - spunbond,  $\phi=24\%$ , zväčšenie 1000 krát



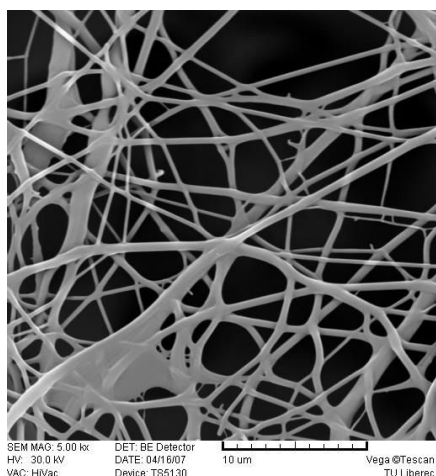
GTP 391, 34% koncentrácia kopolyméru v THF, obsah soli 1,6 %, podklad - spunbond,  $\phi=24\%$ , zväčšenie 5000 krát



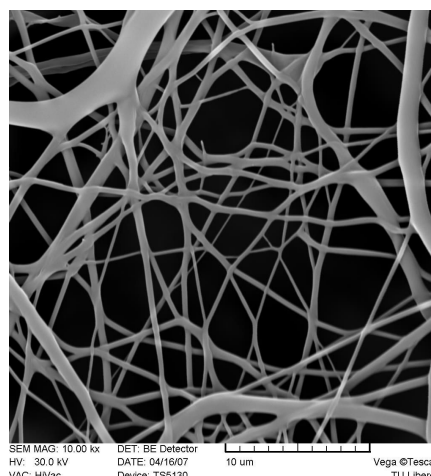
GTP 391, 34% koncentrácia kopolyméru  
v THF, obsah soli 1,6 %, podklad -  
spunbond,  $\phi=24\%$ , zväčšenie 5000 krát



GTP 391, 34% koncentrácia kopolyméru  
v THF, obsah soli 1,9 %, podklad -  
spunbond,  $\phi=24\%$ , zväčšenie 1000 krát

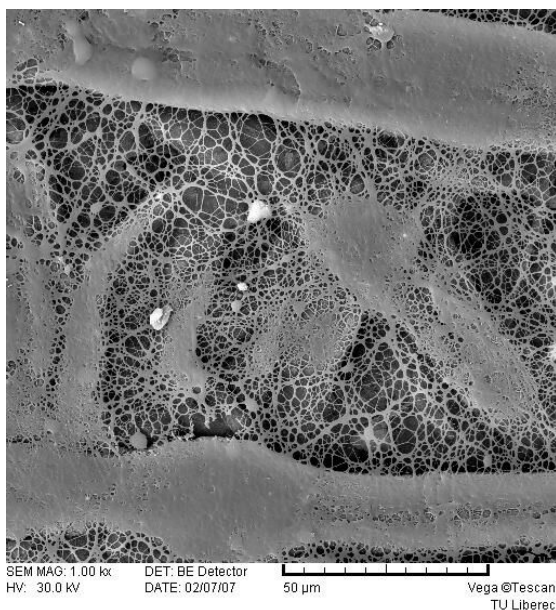


GTP 391, 34% koncentrácia kopolyméru  
v THF, obsah soli 1,9 %, podklad -  
spunbond,  $\phi=24\%$ , zväčšenie 5000 krát

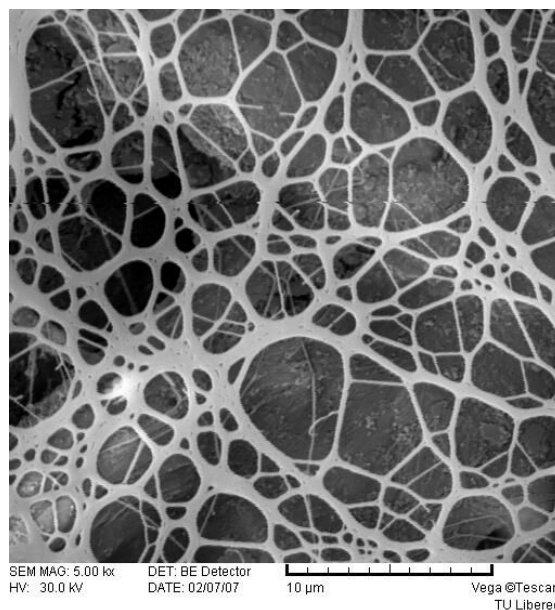


GTP 391, 34% koncentrácia kopolyméru  
v THF, obsah soli 1,9 %, podklad -  
spunbond,  $\phi=24\%$ , zväčšenie 5000 krát

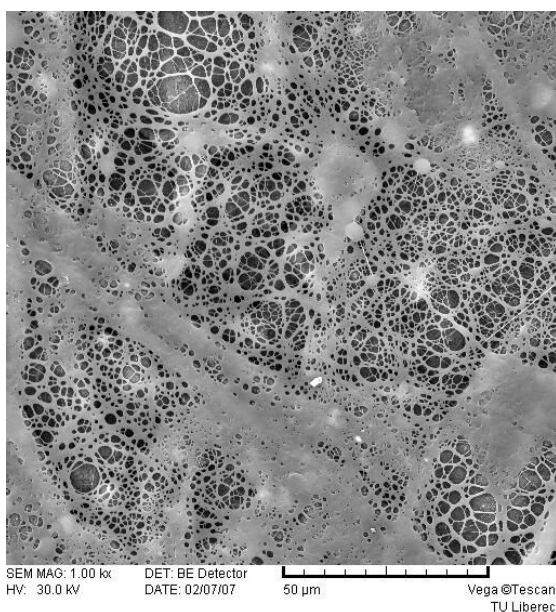




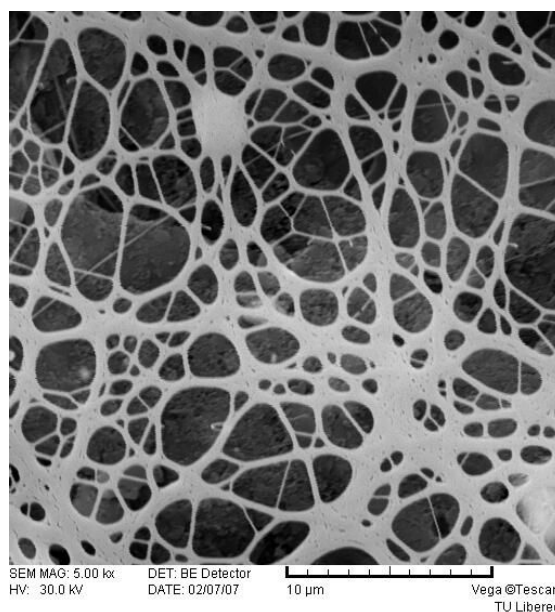
GTP 390, 25% koncentrácia kopolyméru v zmesi rozpúšťadiel (80 % THF + 20 % toluénu), obsah soli 2,5%,  $\phi=36\%$ , podklad – papier, zväčšenie 1000 krát



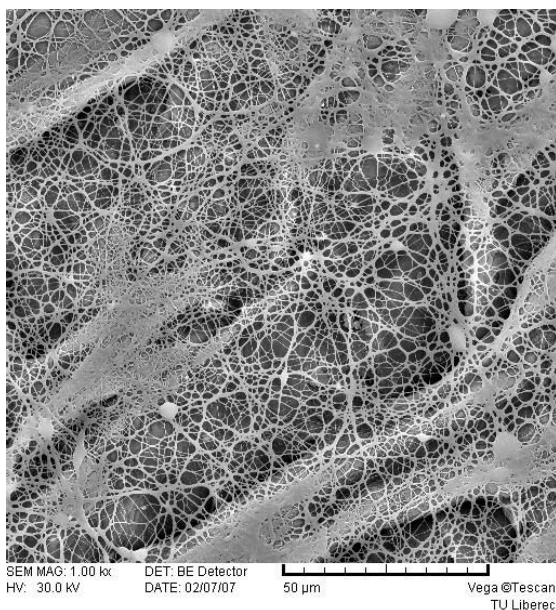
GTP 390, 25% koncentrácia kopolyméru v zmesi rozpúšťadiel (80 % THF + 20 % toluénu), obsah soli 2,5%,  $\phi=36\%$ , podklad – papier, zväčšenie 5000 krát



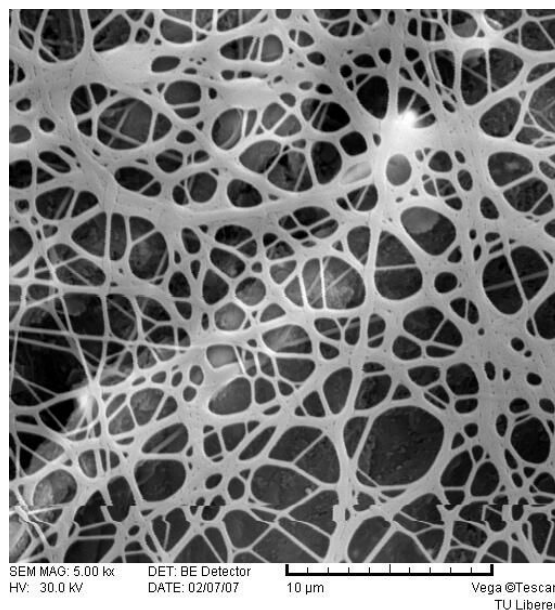
GTP 390, 25% koncentrácia kopolyméru v zmesi rozpúšťadiel (60 % THF + 40 % toluénu), obsah soli 2,5%,  $\phi=36\%$ , podklad – papier, zväčšenie 1000 krát



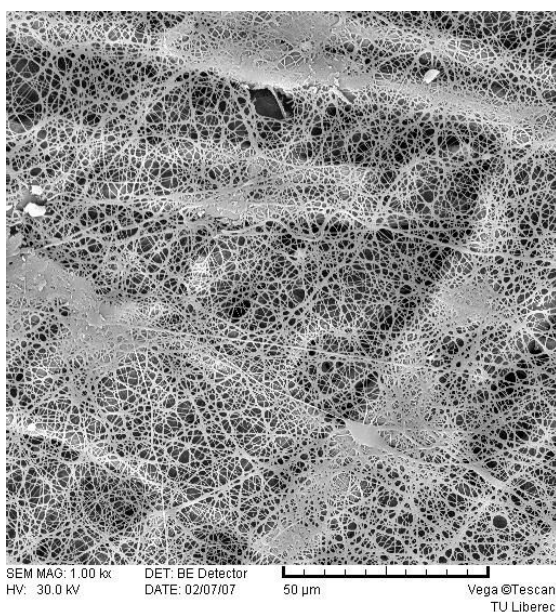
GTP 390, 25% koncentrácia kopolyméru v zmesi rozpúšťadiel (60 % THF + 40 % toluénu), obsah soli 2,5%,  $\phi=36\%$ , podklad – papier, zväčšenie 5000 krát



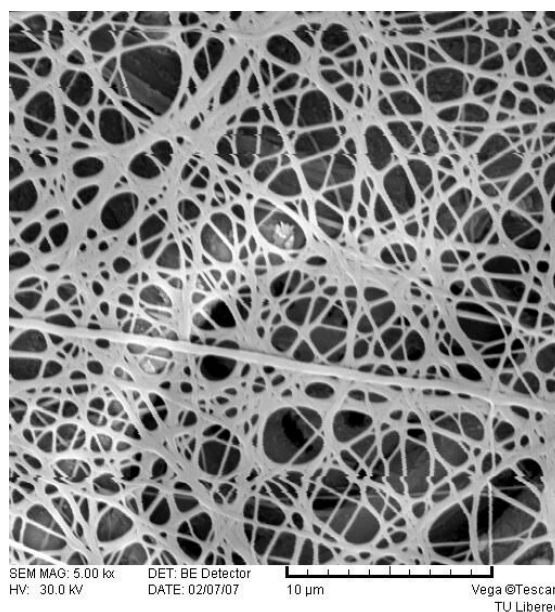
GTP 390, 25% koncentrácia kopolyméru v zmesi rozpúšťadiel (40 % THF + 60 % toluénu), obsah soli 2,5%,  $\phi=36\%$ , podklad – papier, zväčšenie 1000 krát



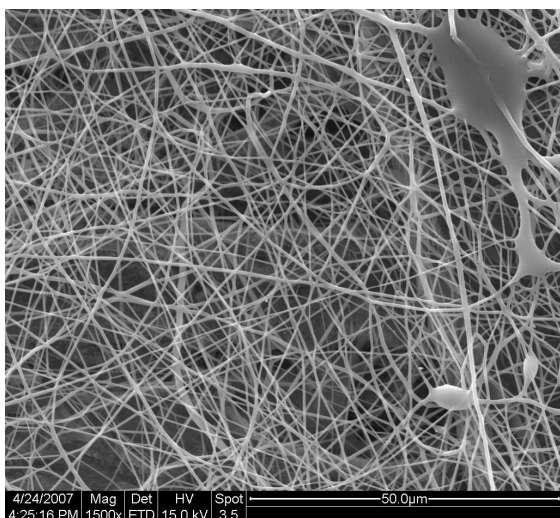
GTP 390, 25% koncentrácia kopolyméru v zmesi rozpúšťadiel (40 % THF + 60 % toluénu), obsah soli 2,5%,  $\phi=36\%$ , podklad – papier, zväčšenie 5000 krát



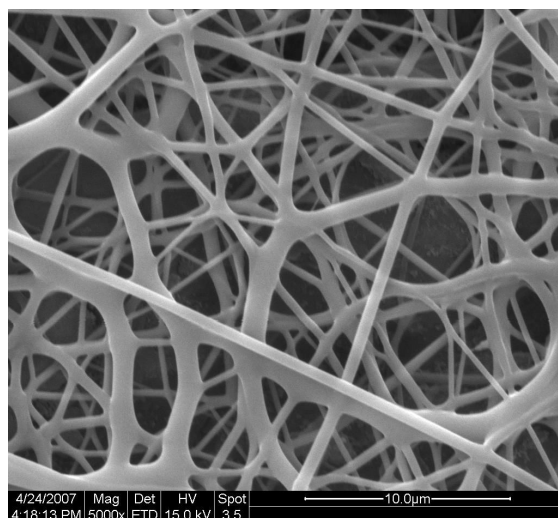
GTP 390, 25% koncentrácia kopolyméru v zmesi rozpúšťadiel (20 % THF + 80 % toluénu), obsah soli 2,5%,  $\phi=36\%$ , podklad – papier, zväčšenie 1000 krát



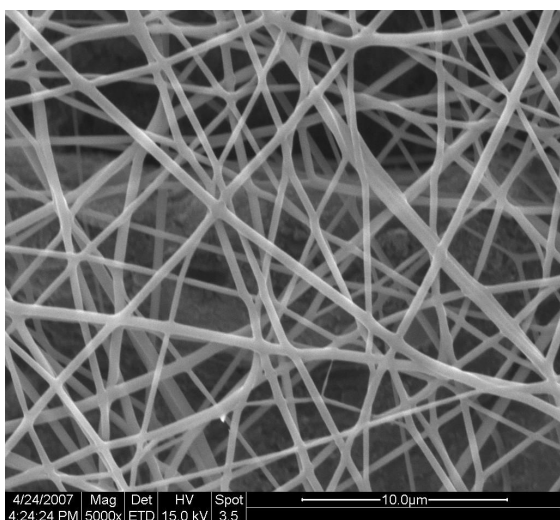
GTP 390, 25% koncentrácia kopolyméru v zmesi rozpúšťadiel (20 % THF + 80 % toluénu), obsah soli 2,5%,  $\phi=36\%$ , podklad – papier, zväčšenie 5000 krát



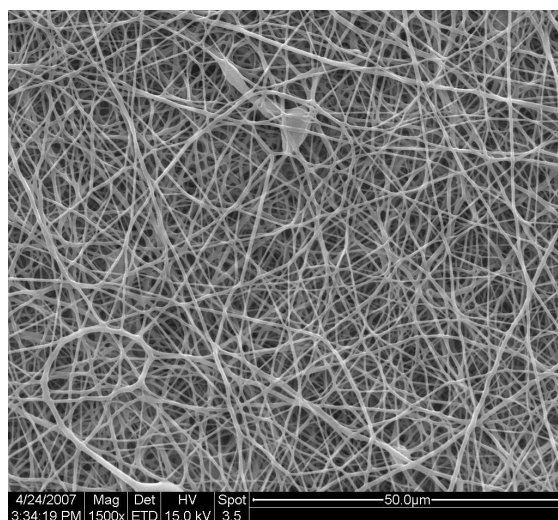
GTP 391, 34% koncentrácia kopolyméru v zmesi rozpúšťadiel (20 % THF + 80 % toluénu), bez obsahu soli,  $\phi=23\%$ , podklad - papier, zväčšenie 1500 krát



GTP 391, 34% koncentrácia kopolyméru v zmesi rozpúšťadiel (20 % THF + 80 % toluénu), bez obsahu soli,  $\phi=23\%$ , podklad - papier, zväčšenie 5000 krát

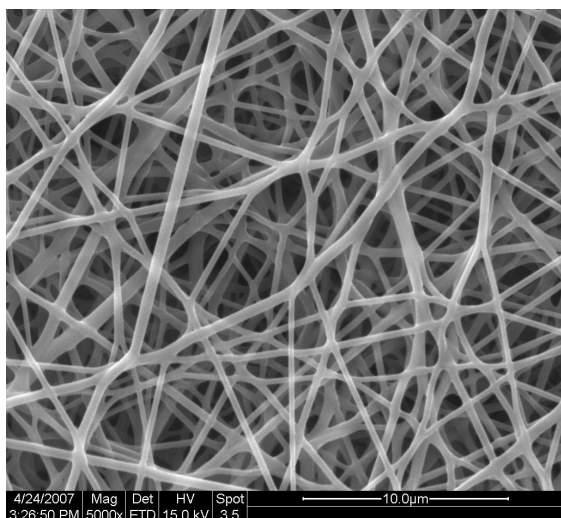


GTP 391, 34% koncentrácia kopolyméru v zmesi rozpúšťadiel (20 % THF + 80 % toluénu), bez obsahu soli,  $\phi=23\%$ , podklad - papier, zväčšenie 5000 krát

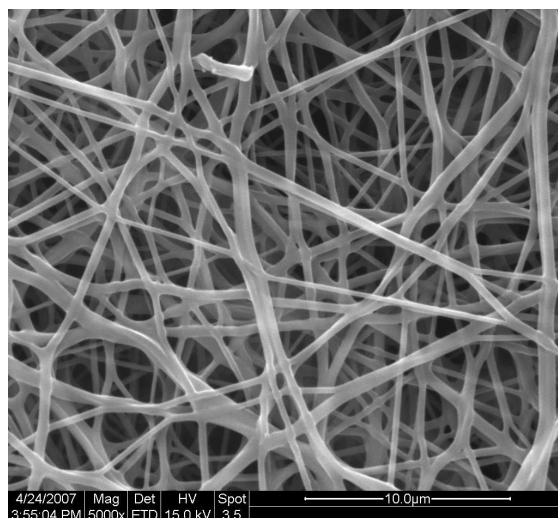


GTP 391, 34% koncentrácia kopolyméru v zmesi rozpúšťadiel (20 % THF + 80 % toluénu), obsah soli 1,6 %,  $\phi=23\%$ , podklad -papier, zväčšenie 1500 krát

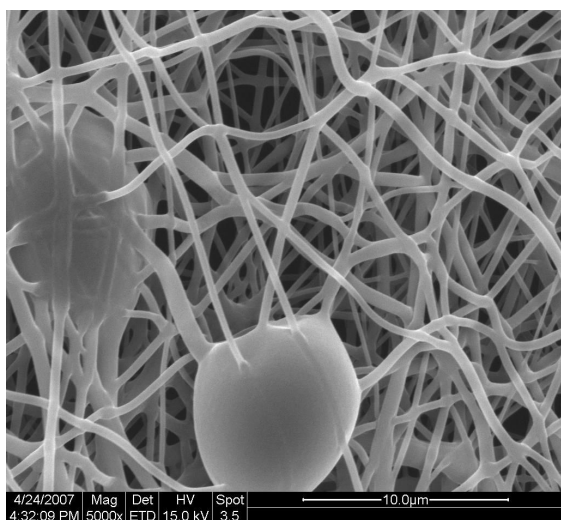




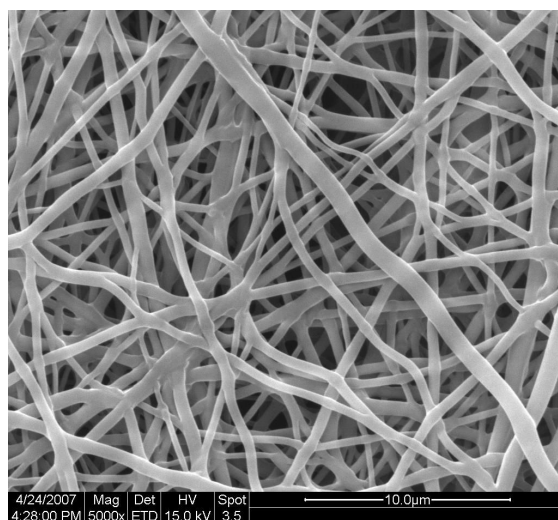
GTP 391, 34% koncentrácia kopolyméru v zmesi rozpúšťadiel (20 % THF + 80 % toluénu), obsah soli 1,6 %,  $\phi=23\%$ , podklad -papier, zväčšenie 5000 krát



GTP 391, 34% koncentrácia kopolyméru v zmesi rozpúšťadiel (20 % THF + 80 % toluénu), obsah soli 1,6 %,  $\phi=23\%$ , podklad -papier, zväčšenie 5000 krát

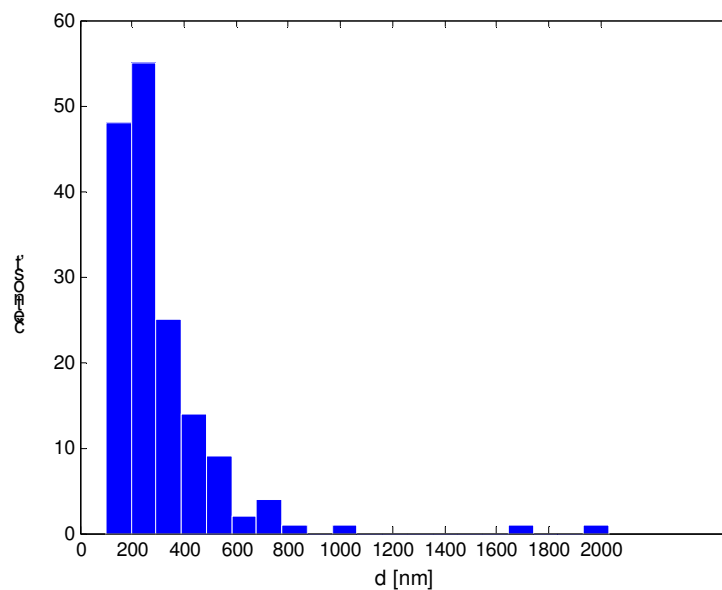


GTP 391, 34% koncentrácia kopolyméru v zmesi rozpúšťadiel (20 % THF + 80 % toluénu), obsah soli 1,6 %,  $\phi=23\%$ , podklad -spunbond, zväčšenie 5000 krát

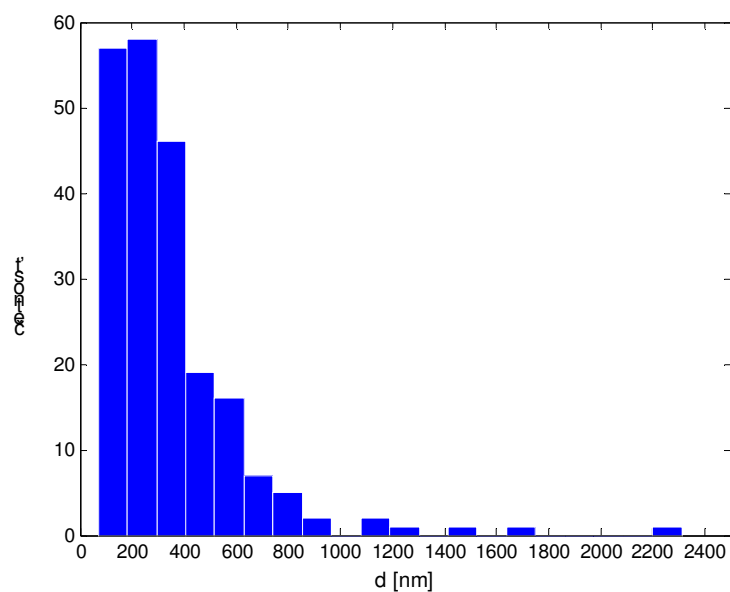


GTP 391, 34% koncentrácia kopolyméru v zmesi rozpúšťadiel (20 % THF + 80 % toluénu), obsah soli 1,6 %,  $\phi=23\%$ , podklad -spunbond, zväčšenie 5000 krát

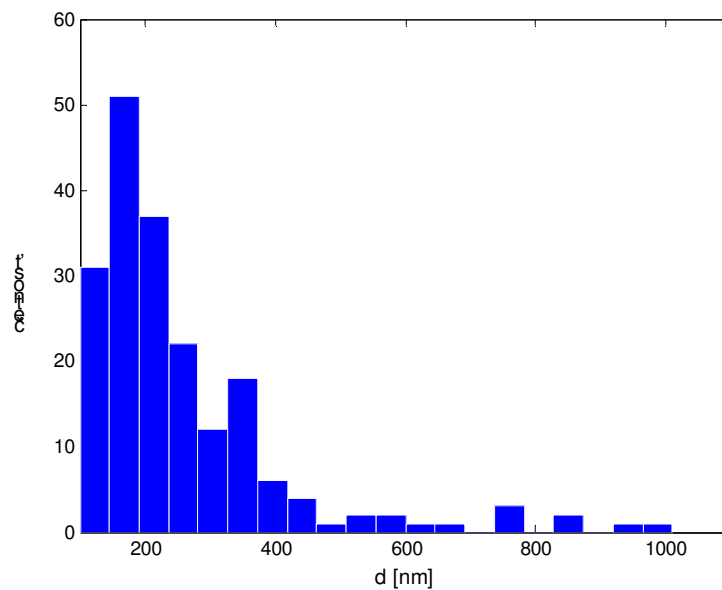
## Príloha č.2 – distribúcie priemerov vlákien



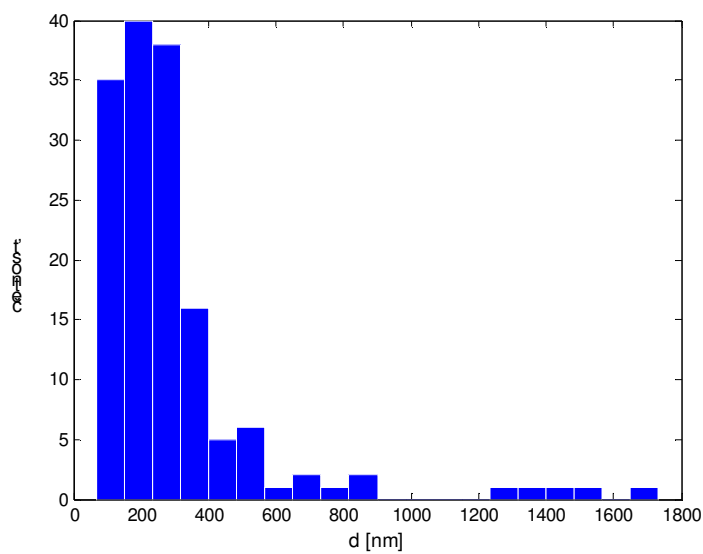
**Graf 11:** Distribúcia priemerov vlákien pre roztok GTP 391 o koncentrácii 34 % kopolyméru v THF, bez obsahu soli, zvlákňované na podkladovú textíliu spunbond,  $\varphi = 24$  %.



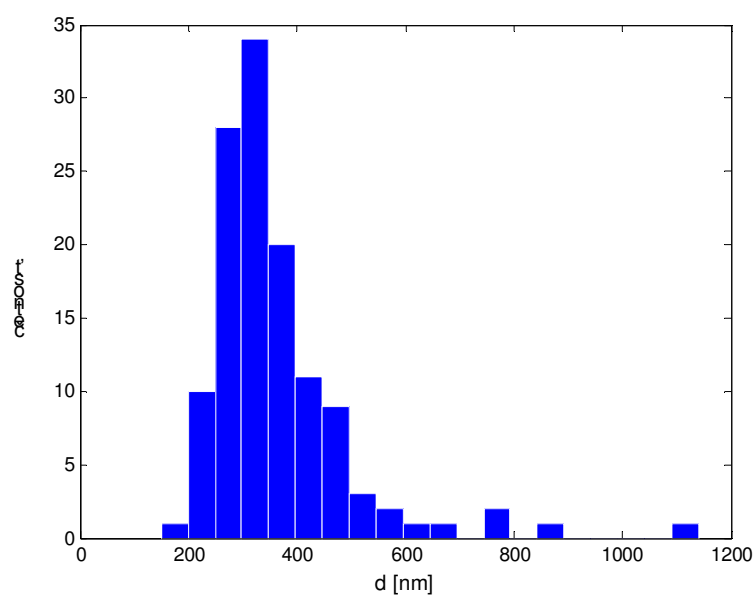
**Graf 12:** Distribúcia priemerov vlákien pre roztok GTP 391 o koncentrácii 34 % kopolyméru v THF, obsah soli 1,3 %, zvlákňované na podkladovú textíliu spunbond,  $\varphi = 24$  %.



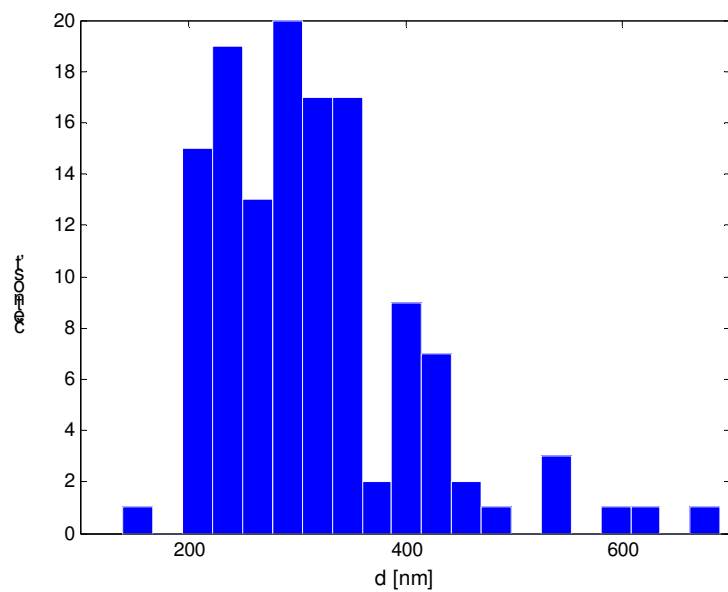
**Graf 13:** Distribúcia priemerov vlákien pre roztok GTP 391 o koncentrácii 34 % kopolyméru v THF, obsah soli 1,6 %, zvlákňované na podkladovú textíliu spunbond,  $\phi = 24$  %.



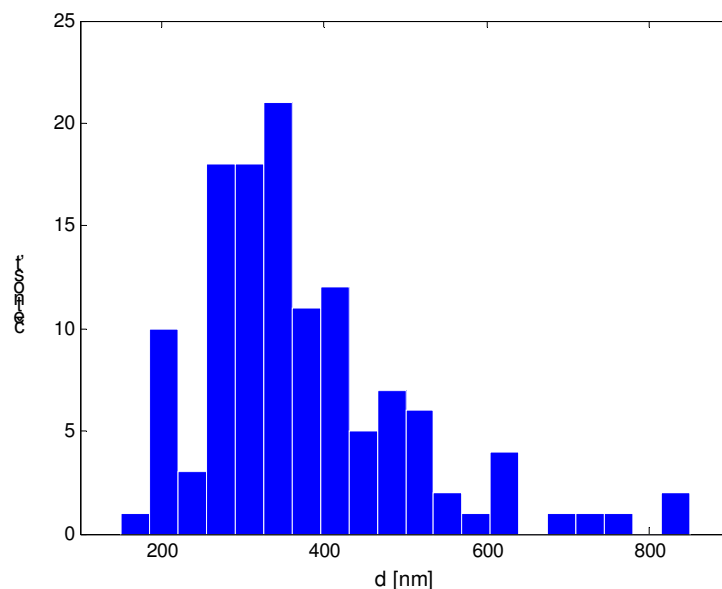
**Graf 14:** Distribúcia priemerov vlákien pre roztok GTP 391 o koncentrácii 34 % kopolyméru v THF, obsah soli 1,9 %, zvlákňované na podkladovú textíliu spunbond,  $\phi = 24$  %.



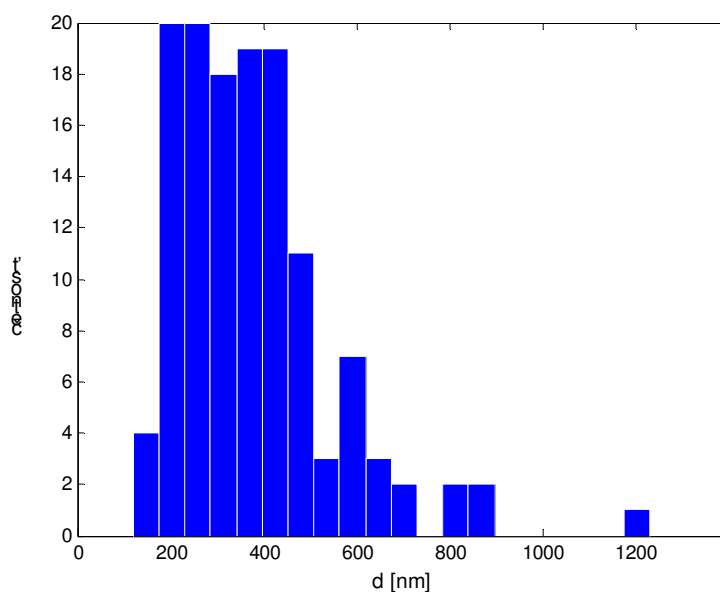
**Graf 15:** Distribúcia priemerov vlákien pre roztok GTP 391 o koncentrácii 34 % kopolyméru v zmesi (80 % toluénu + 20 % THF), bez obsahu soli, zvlákňované na papier,  $\varphi = 23$  %.



**Graf 16:** Distribúcia priemerov vlákien pre roztok GTP 391 o koncentrácii 34 % kopolyméru v zmesi (80 % toluénu + 20 % THF), obsah soli 1,6 %, zvlákňované na papier,  $\varphi = 23$  %.



**Graf 17:** Distribúcia priemerov vlákien pre roztok GTP 391 o koncentrácii 34 % kopolymoru v zmesi (80 % toluénu + 20 % THF), obsah soli 1,6 %, zvlákňované na podkladovú textíliu spunbond,  $\varphi = 23$  %.



**Graf 18:** Distribúcia priemerov vlákien pre roztok GTP 391 o koncentrácii 34 % kopolymoru v zmesi (80 % toluénu + 20 % THF), obsah soli 1,6 %, zvlákňované z bočných hrán valčeka na podkladovú textíliu spunbond,  $\varphi = 23$  %.